

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA



115008826



IQ

T/UNICAMP L959s

02



0040

TESE-L959S

SÍNTESE E TERMOQUÍMICA DE ADUTOS DE TRIHALETOS
DE ARSÊNIO COM AMINAS HETEROCÍCLICAS

Pedro Oliver Dunstan Lozano
Tese de Livre Docência

Campinas, SP

1985

UNICAMP

BIBLIOTECA CENTRAL
Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

AcNMe ₂	=	N,N-dimetilacetamida
bdpe	=	1,2-bisdimetilfosfinoetano
bipy	=	2,2' bipyridina
Bu ₃ PO ₄	=	tributilfosfato (TBP)
CCl ₄	=	tetracloroeto de carbono
CS(NH ₂) ₂	=	tiouréia
C ₂ H ₂	=	acetileno
C ₄ H ₁₀ N ₂	=	piperazina
C ₄ H ₁₁ NO ₂	=	dietanolamina
C ₆ H ₅ NH ₂	=	anilina
C ₆ H ₆	=	benzeno
(CH ₂) ₆ N ₄	=	urotropina
C ₉ H ₇ N	=	quinolina
DEA	=	dietanolamina
diam	=	o-fenilenobis(dimetilamina)
D ₂ O	=	água pesada
dmit	=	1,3-dimetil-2(3H)-imidazoletiona
EtOH	=	etanol
Et ₂ O	=	dietil éter
g	=	gás
ΔH ^o	=	variação de entalpia padrão
ΔH ^o _(As-N)	=	variação de entalpia padrão de ligação arsênio-nitrogênio
ΔH ^o _D	=	variação de entalpia padrão de decomposição
ΔH ^o _f	=	variação de entalpia padrão de formação

ΔH_g°	=	variação de entalpia padrão de interação na fase gasosa
ΔH_M°	=	variação de entalpia reticular
ΔH_R°	=	variação de entalpia padrão de reação ácido-base
ΔH_S°	=	variação de entalpia padrão de sublimação
ΔH_V°	=	variação de entalpia padrão de vaporização
H_2O	=	água
i	=	intensidade de corrente
iso-PrOH	=	iso-propanol
J	=	joule
KJ	=	kilo joule
KOAc	=	acetato de potássio
l	=	líquido
MeNO ₂	=	nitrometano
Me ₂ CO	=	acetona
MeOH	=	metanol
Me ₂ SO	=	dimetilssulfóxido
4-mpyo	=	4-metilpiridina N-óxido
NaOAc	=	acetato de sódio
NMe ₃	=	trimetilamina
o	=	função padrão
OP (NMe ₂) ₃	=	hexametilfosforamida
phen	=	1,10-fenantrolina
PhMe ₂ As	=	fenildimetilarsina
(PhNH) ₂ CS	=	tiocarbanilida
PhCSNH ₂	=	tiobenzamida
PhNO ₂	=	nitrobenzeno
PMe ₃	=	trimetilfosfina

POCl_3	=	oxicloreto de fósforo
POMe_3	=	trimetilfosfinóxido
py	=	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ = piridina
β -pyco	=	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}$ = 3-metilpiridina
γ -pyco	=	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}$ = 4-metilpiridina
pyo	=	piridina N-óxido
Q_{obs}	=	calor observado
Q_{cal}	=	calor da calibração
R	=	resistência
s	=	sólido
t	=	tempo
TBF	=	tri n-butilfosfato
TEP	=	trietilfosfato
TMP	=	trimetilfosfato
Tmtu	=	1,1,3,3-tetrametil-2-tiourêia

ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS

	Página
Fig. 1. Estrutura do aduto $\text{AsCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$	5
Fig. 2. Estrutura do aduto $\text{AsCl}_3 \cdot \text{dmit}$	7
Fig. 3. Sistema calorimétrico de precisão LKB 8700-1	19
Fig. 4. Circuito do sistema de calibração do aquecedor	20
Fig. 5. Circuito do sensor de temperatura do calorímetro	21
Fig. 6. Entalpograma da dissolução de AsI_3 em etanol	22
Fig. 7. Curva termogravimétrica do aduto $\text{AsCl}_3 \cdot \text{py}$	25
Fig. 8. Curva termogravimétrica do aduto $\text{AsCl}_3 \cdot \beta\text{-pyco}$	26
Fig. 9. Curva termogravimétrica do aduto $\text{AsCl}_3 \cdot \gamma\text{-pyco}$	27
Fig. 10. Curva termogravimétrica do aduto $\text{AsBr}_3 \cdot 1,5\text{py}$	28
Fig. 11. Curva termogravimétrica do aduto $\text{AsBr}_3 \cdot 3\beta\text{-pyco}$	29
Fig. 12. Curva termogravimétrica do aduto $\text{AsBr}_3 \cdot 2\gamma\text{-pyco}$	30
Fig. 13. Curva termogravimétrica do aduto $\text{AsI}_3 \cdot 2\text{py}$	31
Fig. 14. Curva termogravimétrica do aduto $\text{AsI}_3 \cdot \beta\text{-pyco}$	32
Fig. 15. Curva termogravimétrica do aduto $\text{AsI}_3 \cdot \gamma\text{-pyco}$	33

Fig. 16. Espectro infravermelho do aduto AsCl ₃ .py	38
Fig. 17. Espectro infravermelho do aduto AsI ₃ .β-pyco	41
Fig. 18. Espectro infravermelho do aduto AsCl ₃ .γ-pyco	44
Fig. 19. Gráfico da variação de calor observado <u>vs</u> número de moles de AsCl ₃ dissolvidos em EtOH..	47
Tab. 1. Sumário dos resultados analíticos para os adutos de fórmula geral AsX ₃ .nL	24
Tab. 2. Resultados da termogravimetria e pontos de fusão dos adutos AsX ₃ .nL	35
Tab. 3. Frequências vibracionais (cm ⁻¹) dos adutos AsX ₃ .npy	37
Tab. 4. Frequências vibracionais (cm ⁻¹) dos adutos AsX ₃ .nβ-pyco	40
Tab. 5. Frequências vibracionais (cm ⁻¹) dos adutos AsX ₃ .nγ-pyco	43
Tab. 6. Variação de entalpia padrão do processo AsCl ₃ (l) + EtOH(l) = solução de AsCl ₃ ; ΔH ₂ ^o ...	46
Tab. 7. Variação de entalpia padrão de dissolução obtida por calorimetria de solução	48
Tab. 8. Variação de entalpia padrão de reação ácido-base dos adutos AsX ₃ .nL	50
Tab. 9. Variação de entalpia padrão de formação dos trihaletos de arsênio e dos ligantes	51
Tab. 10. Variação de entalpia padrão de formação dos adutos AsX ₃ .nL	51

Tab. 11. Variação de entalpia padrão de sublimação e vaporização dos trihaletos de arsênio e dos ligantes	53
Tab. 12. Variação de entalpia padrão reticular dos adutos $AsX_3 \cdot nL$	53
Tab. 13. Variação de entalpia padrão de decomposição dos adutos $AsX_3 \cdot nL$	54
Tab. 14. Variação de entalpia padrão de reação em fase gasosa dos adutos $AsX_3 \cdot nL$	57
Tab. 15. Variação de entalpia padrão de ligação arsênio-nitrogênio	58
Tab. 16. Parâmetros termoquímicos dos adutos	60
Tab. 17. Classes de simetria para benzeno, benzeno monosubstituído e piridina	63
Tab. 18. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $AsCl_3 \cdot py_{(s)} + EtOH_{(l)} = AsCl_3 \cdot py_{(EtOH)}$ ΔH_1°	64
Tab. 19. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $AsCl_3_{(l)} + EtOH_{(l)} = AsCl_3(EtOH)$ ΔH_2°	64
Tab. 20. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $AsCl_3(EtOH) + py_{(l)} = (AsCl_3 + py)_{(EtOH)}$ ΔH_3°	65
Tab. 21. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $AsBr_3 \cdot 1,5py_{(s)} + EtOH_{(l)} = AsBr_3 \cdot 1,5py(EtOH)$ ΔH_1°	65
Tab. 22. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $AsBr_3_{(s)} + EtOH_{(l)} = AsBr_3(EtOH)$ ΔH_2°	66

Tab. 23.	Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3(\text{EtOH}) + 1,5\text{py} = (\text{AsBr}_3 + 1,5\text{py})(\text{EtOH})$ ΔH_3°	66
Tab. 24.	Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsI}_3 \cdot 2\text{py}_{(s)} + \text{EtOH}_{(l)} = \text{AsI}_3 \cdot 2\text{py}(\text{EtOH})$ ΔH_1°	67
Tab. 25.	Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsI}_3(s) + \text{EtOH}_{(l)} = \text{AsI}_3(\text{EtOH})$ ΔH_2°	67
Tab. 26.	Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsI}_3(\text{EtOH}) + 2\text{py}_{(l)} = (\text{AsI}_3 + 2\text{py})(\text{EtOH})$ ΔH_3°	67
Tab. 27.	Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsCl}_3 \cdot \beta\text{-pyco}_{(s)} + \text{EtOH}_{(l)} = (\text{AsCl}_3 + \beta\text{-pyco})(\text{EtOH})$ ΔH_1°	68
Tab. 28.	Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsCl}_3(\text{EtOH}) + \beta\text{-pyco}_{(l)} = (\text{AsCl}_3 + \beta\text{-pyco})(\text{EtOH})$ ΔH_3°	68
Tab. 29.	Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3 \cdot 3\beta\text{-pyco}_{(s)} + \text{EtOH}_{(l)} = (\text{AsBr}_3 + 3\beta\text{-pyco})(\text{EtOH})$ ΔH_1°	68
Tab. 30.	Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3(\text{EtOH}) + 3\beta\text{-pyco}_{(l)} = (\text{AsBr}_3 + 3\beta\text{-pyco})(\text{EtOH})$ ΔH_3°	69
Tab. 31.	Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsI}_3 \cdot \beta\text{-pyco}_{(s)} + \text{DEA}_{(aq)} = (\text{AsI}_3 + \beta\text{-pyco})(\text{DEA})$ ΔH_1°	69
Tab. 32.	Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsI}_3(s) + \text{DEA}_{(aq)} = \text{AsI}_3(\text{DEA})$ ΔH_2°	70

- Tab. 33. Variação de entalpia padrão de dissolução
do processo $\text{AsI}_3(\text{DEA}) + \beta\text{-pyco}_{(\ell)} = (\text{AsI}_3 +$
 $+ \beta\text{-pyco})(\text{DEA}) \Delta H_3^{\circ} \dots\dots\dots 70$
- Tab. 34. Variação de entalpia padrão de dissolução
do processo $\text{AsCl}_3 \cdot \gamma\text{-pyco}_{(\text{s})} + \text{EtOH}_{(\ell)} =$
 $= (\text{AsCl}_3 + \gamma\text{-pyco})(\text{EtOH}) \Delta H_1^{\circ} \dots\dots\dots 71$
- Tab. 35. Variação de entalpia padrão de dissolução
do processo $\text{AsCl}_3(\text{EtOH}) + \gamma\text{-pyco}_{(\ell)} =$
 $= (\text{AsCl}_3 + \gamma\text{-pyco})(\text{EtOH}) \Delta H_3^{\circ} \dots\dots\dots 71$
- Tab. 36. Variação de entalpia padrão de dissolução
do processo $\text{AsBr}_3 \cdot 2\gamma\text{-pyco}_{(\text{s})} + \text{EtOH}_{(\ell)} =$
 $= (\text{AsBr}_3 + 2\gamma\text{-pyco})(\text{EtOH}) \Delta H_1^{\circ} \dots\dots\dots 72$
- Tab. 37. Variação de entalpia padrão de dissolução
do processo $\text{AsBr}_3(\text{EtOH}) + 2\gamma\text{-pyco}_{(\ell)} =$
 $= (\text{AsBr}_3 + 2\gamma\text{-pyco})(\text{EtOH}) \Delta H_3^{\circ} \dots\dots\dots 72$
- Tab. 38. Variação de entalpia padrão de dissolução
do processo $\text{AsI}_3 \cdot \gamma\text{-pyco}_{(\text{s})} + \text{DEA}_{(\text{aq})} =$
 $= (\text{AsI}_3 + \gamma\text{-pyco})(\text{DEA}) \Delta H_1^{\circ} \dots\dots\dots 73$
- Tab. 39. Variação de entalpia padrão de dissolução
do processo $\text{AsI}_3(\text{DEA}) + \gamma\text{-pyco}_{(\ell)} = (\text{AsI}_3 +$
 $+ \gamma\text{-pyco})(\text{DEA}) \Delta H_3^{\circ} \dots\dots\dots 73$

ÍNDICE

	Página
INTRODUÇÃO	1
Objetivo do trabalho	8
PARTE EXPERIMENTAL	10
1. MATERIAIS	10
1.1 Reagentes	10
1.1.1 Tricloreto de arsênio	10
1.1.2 Tribrometo de arsênio	10
1.1.3 Triiodeto de arsênio	10
1.1.4 Piridina	11
1.1.5 3-Metilpiridina	11
1.1.6 4-Metilpiridina	11
1.2 Solventes	12
1.2.1 Etanol	12
1.2.2 Disulfeto de carbono	12
1.2.3 Éter de petróleo	12
1.2.4 Clorofórmio	12
1.2.5 Dietanolamina	13
2. PREPARAÇÃO DOS ADUTOS	13
2.1 Preparação de $\text{AsCl}_3 \cdot n\text{L}$	13
2.2 Preparação de $\text{AsBr}_3 \cdot n\text{L}$	13
2.3 Preparação de $\text{AsI}_3 \cdot n\text{L}$	14
3. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	15
3.1 Análise de halogênio	15
3.2 Análise de arsênio	15
3.3 Análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio...	16

	Página
4. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS	16
5. DETERMINAÇÃO DOS PONTOS DE FUSÃO	16
6. ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	17
7. MEDIDAS DOS CALORES DE SOLUÇÃO	17
RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
1. DADOS ANALÍTICOS E CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS ADU <u>TOS</u>	23
2. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS	23
2.1 Adutos $\text{AsCl}_3 \cdot \text{L}$	23
2.2 Adutos $\text{AsBr}_3 \cdot n\text{L}$	23
2.3 Adutos $\text{AsI}_3 \cdot n\text{L}$	34
3. PONTOS DE FUSÃO	34
4. ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	35
4.1 Adutos $\text{AsX}_3 \cdot n\text{py}$	35
4.2 Adutos $\text{AsX}_3 \cdot n\beta\text{-pyco}$	39
4.3 Adutos $\text{AsX}_3 \cdot n\gamma\text{-pyco}$	42
5. PARÂMETROS TERMOQUÍMICOS	45
5.1 Variação de entalpia padrão de dissolução	45
5.2 Variação de entalpia padrão de reação ácido-ba <u>se</u>	46
5.3 Variação de entalpia padrão de formação dos a- dutos	50
5.4 Variação de entalpia padrão reticular dos adu <u>tos</u>	52
5.5 Variação de entalpia padrão de decomposição dos adutos	54

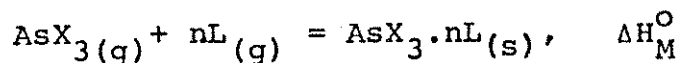
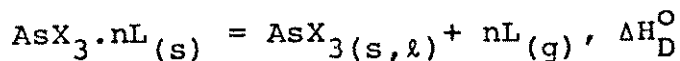
	Página
5.6 Variação de entalpia padrão de reação em fase gasosa	56
5.7 Variação de entalpia padrão de ligação arsênio-nitrogênio	57
6. CONCLUSÕES	58
APÊNDICE	62
A. MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO DO BENZENO	62
B. CLASSES DE SIMETRIA PARA BENZENO, BENZENO MONO-SUBSTITUÍDO E PIRIDINA	63
C. RESULTADOS DAS MEDIDAS CALORIMÉTRICAS EM SOLUÇÃO..	64
BIBLIOGRAFIA	74

RESUMO

Os adutos $AsX_3 \cdot nL$ ($L =$ piridina (py), β -picolina (β -pyco) ou γ -picolina (γ -pyco); $X = Cl, Br$ ou I ; $n = 1, 1,5$ ou 2), foram isolados e caracterizados através de análise elementar, determinação de pontos de fusão, espectroscopia na região do infravermelho e análise termogravimétrica.

Todos os adutos são sólidos cristalinos sensíveis à umidade atmosférica.

Os dados obtidos na região do infravermelho, indicaram a coordenação dos ligantes pelo deslocamento e desdobramento das bandas do ligante coordenado com respeito ao ligante livre. As entalpias de dissolução em etanol ou dietanolamina de todos os adutos, trihaletos de arsênio e ligantes, foram determinadas. Através de ciclos termoquímicos apropriados, foram calculadas as variações de entalpia padrão para as reações:



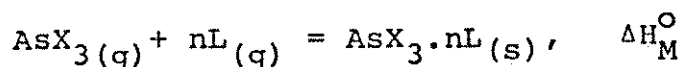
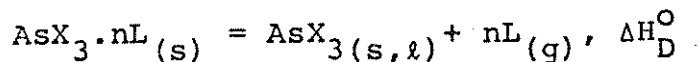
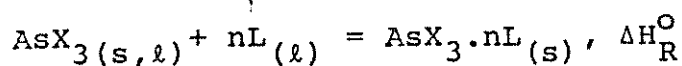
Foram também calculadas as variações de entalpia padrão de formação dos adutos e as entalpias de ligação metal-nitrogênio. Os parâmetros termoquímicos permitiram concluir a ordem de acidez $AsCl_3 > AsI_3$ e de basicidade γ -pyco $>$ β -pyco $>$ py.

ABSTRACT

The adducts $\text{AsX}_3 \cdot n\text{L}$ (L = pyridine (py), β -pycoline (β -pyco) or γ -pycoline (γ -pyco); X = Cl, Br or I; n = 1, 1.5 or 2), were isolated and characterized by elemental analysis, melting point determination, infrared spectroscopy and thermogravimetric analyses.

All adducts are crystalline solids sensitive to moisture.

The infrared data indicated the coordination of the ligands by the splitting and dislocation of the bands of the coordinated ligand as compared with the free ligand. The enthalpies of dissolution in ethanol or diethanolamina of all the adducts, arsenic(III) trihalides and ligands, were determined by means of appropriated thermochemical cycles. The standard enthalpies for the reactions:



were calculated.

The values of standard enthalpies of formation of adducts and metal-nitrogen bonds were also calculated. The thermochemical parameters allow the conclusion of the order of acidity $\text{AsCl}_3 > \text{AsI}_3$ and the basicity order γ -pyco > β -pyco > py.

INTRODUÇÃO

As propriedades aceptoras dos trihaletos do grupo VA de elementos representativos, estão bem estabelecidas na literatura¹⁻⁸. A síntese de numerosos adutos de trihaletos de arsênio tem sido registrada desde o início deste século, antes do advento das técnicas instrumentais modernas.

Em 1919, O.A. Dafert⁹ sintetizou o aduto $\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_2$ e o caracterizou através de análise elementar e ponto de ebulição.

G.J. Burrows e E.E. Turner¹⁰ sintetizaram o aduto $\text{AsI}_3 \cdot \text{PhMe}_2\text{As}$, o qual caracterizaram através de análise elementar.

O.A. Dafert e Z.A. Melinski¹¹ sintetizaram os adutos $\text{AsCl}_3 \cdot \text{py}$, $\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{py}$ e $\text{AsI}_3 \cdot 3\text{py}$, os quais caracterizaram através de análise elementar e ponto de fusão.

R.T.C. Loh e W.M. Dehn¹² prepararam os adutos $\text{AsBr}_3 \cdot (\text{PhNH})_2\text{CS}$ e $\text{AsI}_3 \cdot (\text{PhNH})_2\text{CS}$, e os caracterizaram através de análise elementar e ponto de fusão.

Os adutos $\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{BrCN}$ e $\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{BrCN}$ foram sintetizados por F. Oberhauser¹³. Por aquecimento à 190°C os adutos evoluem BrCN e decompõem à 230°C .

C.S. Gibson et al.¹⁴ relatam a síntese do aduto $\text{AsCl}_3 \cdot \text{py}$, caracterizado através de análise elementar e que apresentou ponto de fusão $138-9^\circ\text{C}$. Também prepararam o aduto

$\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{py}$ em tubo fechado, o qual apresentou ponto de fusão de 65°C .

W.B. Shirey¹⁵ preparou o aduto $\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{py}$ e determinou seu ponto de fusão através de diagrama de fase, obtendo 64°C .

B.P. Kondratenko¹⁶ estudou o sistema AsCl_3 -py obtendo isotermas de viscosidade à várias temperaturas, que evidenciam a formação do aduto $\text{AsCl}_3 \cdot \text{py}$.

E. Montignie¹⁷ relata a síntese de adutos de AsCl_3 com py, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ e $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, obtendo os compostos: $\text{AsCl}_3 \cdot \text{py}$, $2\text{AsCl}_3 \cdot \text{py}$, $\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{AsCl}_3 \cdot 3(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, $\text{AsCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ e $\text{AsCl}_3 \cdot 3(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

V.S. Finkel'shtein¹⁸ realizou estudos crioscópicos de soluções de AsCl_3 e AsBr_3 em C_6H_6 com Et_2O como agente solvatante, chegando à conclusão de que não se formam novos compostos.

N.A. Pushin e K.S. Hrustonovic¹⁹ estudaram diagramas de fase de 7 sistemas binários, caracterizando os seguintes adutos: $\text{AsCl}_3 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NH}$, $5\text{AsCl}_3 \cdot \text{HN}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsCl}$ e $\text{AsCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

P.P. Popov²⁰ preparou adutos de trihaletos de arsênio e cloridratos de piridina e quinolina: $5\text{RHX} \cdot 2\text{AsX}_3$, $2\text{RHX} \cdot \text{AsX}_3$, $3\text{RHX} \cdot 2\text{AsX}_3$, $\text{RHX} \cdot \text{AsX}_3$ e $\text{RHX} \cdot 2\text{AsX}_3$ (R = py, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$; X = Cl, Br, I). Caracterizou os compostos mediante ponto de fusão e análise elementar.

L. Kolditz²¹ preparou o aduto $\text{P}_2\text{Cl}_{10} \cdot 5\text{AsCl}_3$, e o

caracterizou através de análise elementar e ponto de fusão.

J. Lewis e D.B. Sowerby²² evidenciam formação do aduto $\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{NOCl}$ através de estudos de diagramas de fase.

I. Lindqvist e G. Olofsson²³ prepararam o aduto $\text{AsCl}_3 \cdot \text{POMe}_3$, o qual caracterizaram por meio de ponto de fusão, análise elementar e espectro na região do infravermelho.

R. Olszen e S. Siekierski^{24,26} fizeram um estudo da extração de AsCl_3 ou AsBr_3 com diversos solventes orgânicos (tolueno, benzeno, o-xileno, etilbenzeno, clorobenzeno, bromobenzeno, iodobenzeno e mesitileno), mostrando a existência de interações específicas do tipo doador-aceptor entre o solvente aromático e o AsCl_3 . Os autores calcularam as constantes de estabilidade dos complexos postulados.

M. Zackrisson e K.I. Alden²⁵ estudaram o sistema AsCl_3 - Me_2CO através de diagramas de fase e evidenciaram a formação do composto $\text{AsCl}_3 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$. Estudaram também os espectros Raman e infravermelho do sistema.

R.C. Paul et al.²⁷ determinaram calores de solução de AsCl_3 em MeNO_2 e calores de neutralização com piperidina, α -picolina e dimetilanilina.

J.E.D. Daves e D.A. Long²⁸ estudaram o espectro Raman de soluções de AsCl_3 ou AsBr_3 em Bu_3PO_4 (TBP) e interpretaram os mesmos em termos da formação de complexos $\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{TBP}$ e $\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{TBP}$.

T.M. Loehr e R.A. Plane²⁹ estudaram o espectro Raman de AsCl_3 em diversos solventes: H_2O , D_2O , MeOH , EtOH ,

iso-PrOH e Et₂O, não encontrando evidências para a formação de As³⁺.

R.C. Paul et all.³⁰ estudaram a condutometria de reações de neutralização ácido-base em nitrometano, de AsCl₃ com α-picolina, quinolina, piridina e dimetilanilina, chegando à formação de adutos de estequiometria 1:1.

R.C. Paul et all.³¹ determinaram o calor de solução do AsCl₃ em acetato de etila.

V. Gutmann e H. Gzuba³² determinaram a entalpia de reação de AsX₃ (X = Cl, Br, I) com Bu₃PO₄, AcNMe₂ e OP(NMe₂)₃ em 1,2-dicloroetano. A formação de adutos foi estudada condutometricamente e por espectroscopia na região do infravermelho. Eles caracterizaram os complexos AsCl₃.AcNMe₂, AsI₃.AcNMe₂ e AsI₃.OP(NMe₂)₃.

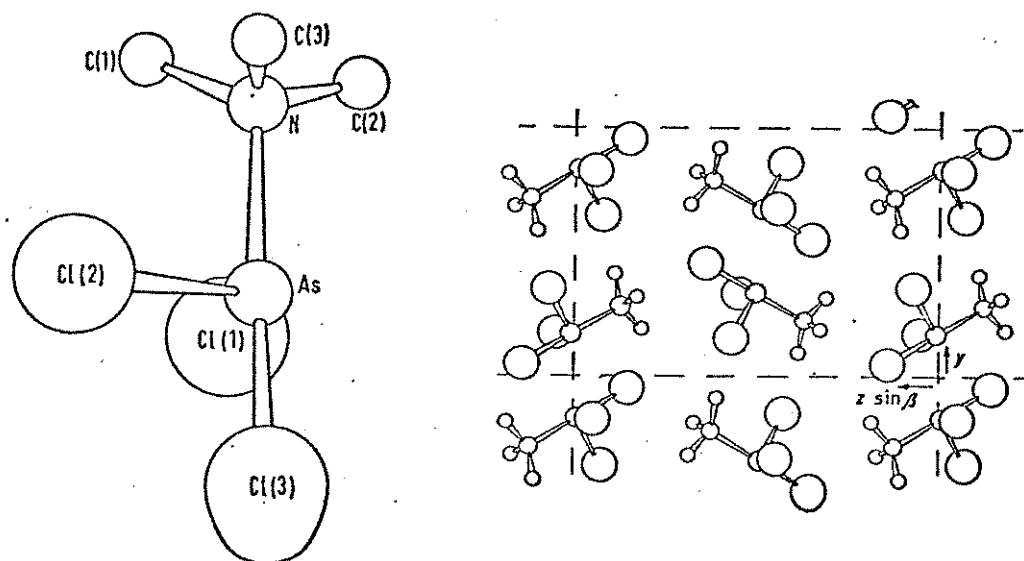
R.C. Paul et all.³³ determinaram o calor de solução de AsCl₃ em Me₂SO. Os calores de neutralização com as bases: benzilamina, α-picolina e quinolina em CCl₄ também foram determinados.

M.J. Deveney e M. Webster³⁴ sintetizaram e caracterizaram, através de espectro Raman, os adutos AsCl₃.phen, 2AsCl₃.phen, AsCl₃.bipy, 2AsCl₃.bipy, AsCl₃.diox, 2AsCl₃.diox, AsBr₃.phen e 2AsBr₃.phen.

R.C. Paul et all.³⁵ determinaram o calor de solução de AsCl₃ em n-butanol.

M. Webster e S. Keats³⁶ determinaram, através de difração de raios-X, a estrutura do aduto AsCl₃.NMe₃ como

sendo uma bipirâmide trigonal (Figura 1).



a. molécula de $\text{AsCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$ isolada b. empacotamento cristalino

Figura 1. Estrutura do aduto $\text{AsCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (Ref. 36)

G. Roland e G.Duryckaerts³⁷ determinaram através de espectroscopia na região do infravermelho, as constantes de estabilidade dos complexos $\text{AsCl}_3 \cdot \text{TEP}$, $\text{AsCl}_3 \cdot \text{TBP}$ e $\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{TBP}$.

B. Gilbert e G.Duryckaerts³⁸ estudaram, por espectroscopia Raman, a formação de complexos entre AsCl_3 e benzeno, tolueno, etilbenzeno, o,m,p-xileno e mesitileno, usando ciclopentano como solvente. Eles encontraram evidências da formação de complexos de relação molar igual a 1:1.

J. Touzin e M. Jaros^{39,43}, prepararam o aduto $\text{AsCl}_3 \cdot \text{OSeO}_2$ pela reação dos reagentes em SO_2 líquido. Estudaram o aduto através de titulações condutométricas e espectroscopia Raman.

R.C. Paul et all.^{40,41} estudaram o aduto AsCl_3

com aminodibutoxifenilsilano. Titulação entálpica em CCl_4 , mostrou a formação do aduto numa relação molar igual a 1:1. O aduto foi caracterizado através de espectroscopia na região do infravermelho e medidas de condutância molar em PhNO_2 .

M.I. Vakhrin e V.S. Grechishkin⁴² estudaram a formação de adutos 1:1 de AsCl_3 com C_6H_6 , PhMe, m e p-xileno, mesitileno e pseudocumeno, através de RMN protônica. Determinaram as constantes de equilíbrio, variação de entalpia e variação de entropia da associação. Os valores crescem na mesma ordem que a indicada para estes ligantes.

D.K. Friesen e G.A. Ozin⁴⁴ prepararam os adutos $\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{PMe}_3$, $\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{PMe}_3$ e $\text{AsCl}_3 \cdot \text{bdpe}$, os quais foram caracterizados através de espectroscopia Raman e infravermelho. Os autores concluíram que os complexos são monômeros, covalentes e têm a estereoquímica trans.

D.P.N. Satchell e T.J. Weil⁴⁵ prepararam o aduto $\text{AsCl}_3 \cdot \text{PhCSNH}_2$ em Et_2O . Através de espectrofotometria, determinaram as constantes de equilíbrio.

R.C. Paul, O.D. Sharma e J.C. Bhatia⁴⁶ estudaram o sistema $\text{AsCl}_3 - \text{R}_3\text{PO}_4$. Caracterizaram os adutos $\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{TMP}$, $\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{TTP}$ e $\text{AsCl}_3 \cdot \text{TTP}$ através de medidas de condutância.

V.F. Kupriyanov e V.G. Tsvetov⁴⁷ determinaram variações de entalpia de mistura de AsCl_3 e TBP numa relação molar 1:1.

D.J. Williams e K.J. Wynne⁴⁸ sintetizaram os adutos $\text{AsCl}_3 \cdot \text{tmtu}$, $\text{AsCl}_3 \cdot \text{dmit}$, $\text{AsBr}_3 \cdot \text{tmtu}$ e $\text{AsBr}_3 \cdot \text{dmit}$, os quais

caracterizaram através de análise elementar, ponto de fusão, medidas de condutância ^1H RMN e espectros Raman e infravermelho, determinando constantes de dissociação e propondo estruturas^{49,50} (Figura 2).

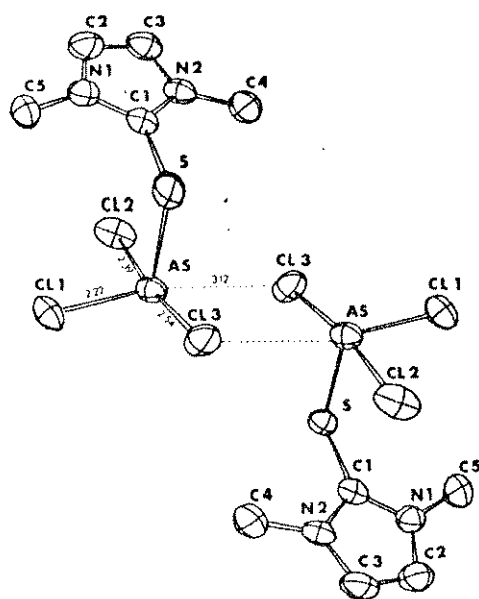


Figura 2. Estrutura do aduto AsCl_3 .dmit (Ref. 50)

J.R. Masaguer et all.⁵¹ isolaram e caracterizaram, através de análise elementar e espectros na região do infravermelho, os seguintes compostos: AsCl_3 .pyo e AsCl_3 .2 (4-mpyo).

V.G. Tsvetkov, V.A. Krylov e I.A. Zelyaev⁵² determinaram as entalpias de solução de AsBr_3 em mesitileno, 1-metilnaftaleno e POCl_3 ; e de AsCl_3 em hidrocarbonetos aromáticos.

S.O. Wandiga et all.⁵³ prepararam e caracterizaram, através de espectroscopia no infravermelho e de ^1H RMN os compostos de AsCl_3 com $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ e $\text{N,N}'$ -dietilditiooxamida. A coordenação foi feita exclusivamente pelo átomo de enxofre.

S.K. Swri e R.C. Maheshwari⁵⁴ determinaram as variações das entalpias de dissolução de AsBr_3 em benzeno, ciclohexano e CCl_4 , sendo todas elas exotérmicas.

R. Parkash et all.⁵⁵ determinaram calores de solução em anidrido acético de AsCl_3 e calores de neutralização com as bases: piperidina, n -butilamina, KOAc, NaOAc, α -picolina e quinolina.

W.S. Fernando⁵⁶ estudou o espectro Raman do composto $\text{AsI}_3 \cdot 3\text{S}_8$.

T. Okuda et all.⁵⁷ determinaram a estrutura dos compostos $\text{AsCl}_3 \cdot \text{L}$ (L = trimetilamina, anilina, 1,1,3,3-tetrametiltiouréia ou 1,3-dimetil(-2(3H)-imidazoletiona), através de ressonância de quadrupolo nuclear.

Objetivo do trabalho

Da revisão bibliográfica feita a partir do começo deste século, pode-se notar a falta de dados estruturais e termodinâmicos dos adutos de trihaletos de arsênio sintetizados.

Em geral, os adutos de trihaletos de arsênio são hidroliticamente instáveis e decompõem por ação da umidade atmosférica. Alguns são termicamente instáveis e decompõem à temperatura ambiente.

Nosso objetivo é sintetizar, caracterizar e determinar parâmetros termoquímicos de adutos de trihaletos de arsênio com os ligantes aromáticos: piridina, β e γ -picolina. Desta forma, contribuiremos à química do arsênio pelo fornecimento de dados termodinâmicos dos adutos formados: variação de entalpia padrão de reação ácido-base, variação de entalpia padrão de formação e variação de entalpia padrão de ligação arsênio-nitrogênio.

PARTE EXPERIMENTAL

1. MATERIAIS

1.1 Reagentes

1.1.1 - Tricloreto de arsênio. Foi utilizado tri cloreto de arsênio procedente da Carlo Erba, o qual foi purificado por destilação à pressão atmosférica normal. Re colheu-se a fração intermediária que destilou à 120°C.

1.1.2 - Tribrometo de arsênio. Foi preparado de acordo com G. Oddo e U. Giachery⁵⁸, misturando-se 26,50 g (0,1339 mol) de As_2O_3 (Carlo Erba) e 5,97 g (0,1862 mol) de enxofre (Baspol Produtos Químicos Ltda.), num balão de 0,5 litros e uma boca, provido de tubo refrigerante prote gido com um tubo secante de sílica gel. A mistura foi aquecida mediante manta de aquecimento até fusão do enxofre. Adicionou-se então 64,20 g (0,4017 mol) de bromo (Ba ker) e aqueceu-se por mais 7 horas. O produto líquido obtido foi filtrado através de lã de vidro. Em seguida destilou-se mediante vácuo (P.E. 50°C, 2-3 mmHg), obtendo-se um sólido branco cristalino e higroscópico, de ponto de fusão de 33°C (literatura = 32,8°C). O rendimento foi de 70%.

1.1.3 - Triiodeto de arsênio. Foi preparado de a cordo com J.C. Bailar⁵⁹, dissolvendo-se 14,00 g (0,07076 mol) de trióxido de arsênio (Carlo Erba) em 200 ml (2,40 mol) de ácido clorídrico concentrado (Merck) e misturando

-se com uma solução de 70 g (0,4217 mol) de KI (Carlo Erba) em 70 ml de água. O precipitado de triiodeto de arsênio foi deixado em repouso durante 4-5 minutos. Em seguida, foi filtrado e seco mediante linha de vácuo. O produto obtido foi, então, purificado do KCl aderido através de dissolução em CS₂. Após filtração e evaporação do solvente mediante linha de vácuo, obteve-se um sólido sob a forma de folhas, de cor vermelho-alaranjada. O ponto de fusão foi de 143°C (literatura = 146°C) e o rendimento foi de 70%.

1.1.4 - Piridina. Foi utilizada piridina R.A. procedente da Reagen, a qual foi refluxada com 50 g de óxido de bário (Carlo Erba, previamente calcinado durante 1 hora à 800°C) por litro de reagente. À seguir, destilou-se à pressão atmosférica normal, recolhendo-se a fração que destilou à 111-2°C. A piridina assim obtida foi conservada sobre peneira molecular 4A.

1.1.5 - 3-Metilpiridina. Foi utilizada β-picolina procedente da Baker, a qual foi tratada com 50 g de óxido de bário (Carlo Erba, previamente calcinado durante 1 hora à 800°C), por litro de reagente. À seguir, destilou-se à pressão atmosférica normal, recolhendo-se a fração que destilou à 139-40°C. O produto obtido foi conservado sobre peneira molecular 4A.

1.1.6 - 4-Metilpiridina. Foi utilizada γ-picolina procedente da Baker, a qual foi tratada com 50 g de óxido de bário (Carlo Erba, previamente calcinado durante

1 hora à 800°C), por litro de reagente. Em seguida, destilou-se à pressão atmosférica normal, recolhendo-se a fração que destilou à $140-1^{\circ}\text{C}$, a qual foi conservada sobre peneira molecular 4A.

1.2 Solventes

1.2.1 - Etanol. Foi utilizado etanol de várias procedências (Merck e Ecibra), o qual foi refluxado com 35 g de óxido de cálcio (Carlo Erba, previamente calcinado durante 1 hora à 800°C), por litro de reagente. Após 24 horas o etanol foi destilado e adicionou-se nova porção de 35 g de CaO, repetindo-se o tratamento. Destilou-se à pressão atmosférica normal, recolhendo-se a fração que destilou à $74-74,5^{\circ}\text{C}$.

1.2.2 - Disulfeto de Carbono. Foi utilizado CS_2 procedente da Merck, o qual foi tratado com 20 g de cloreto de cálcio anidro (Carlo Erba), por litro de solvente. Em seguida, destilou-se à pressão atmosférica normal. O ponto de ebulição observado foi de 42°C .

1.2.3 - Éter de Petróleo. Utilizou-se éter de petróleo da Ecibra, fração $30-60^{\circ}\text{C}$, o qual foi conservado sobre peneira molecular 4A.

1.2.4 - Clorofórmio. Utilizou-se clorofórmio procedente da Merck, o qual foi tratado com 20 g de cloreto de cálcio anidro (Carlo Erba), por litro de solvente. Em seguida destilou-se à pressão atmosférica normal, recolhendo-se a fração que destilou à 58°C .

1.2.5 - Dietanolamina. Utilizou-se dietanolamina procedente da Merck, de 98% de pureza sem purificação adicional. Diluiu-se com H_2O destilada até obter uma solução 10% (v/v).

2. PREPARAÇÃO DOS ADUTOS

2.1 Preparação de $AsCl_3 \cdot L$

Foram preparados utilizando-se uma relação molar sal:ligante igual a 1:1. Relações 1:2 e 1:3 levam a produtos sem estequiometria definida. Misturou-se 6,48 ml (0,0773 mol) de $AsCl_3$ (manipulado em câmara seca) com 50 ml de éter de petróleo num balão de 100 ml e duas bocas, provido de agitação magnética e tubo conectante com torneira, através do qual circulou-se nitrogênio seco. A seguir, adicionou-se, gota a gota e sob agitação, 0,0773 mol de ligante (py, β -pyco ou γ -pyco), sempre em corrente de nitrogênio seco. Tampou-se o balão e deixou-se sob agitação durante 2 horas, após as quais filtrou-se o sólido branco e cristalino formado, através de placa porosa e em corrente de nitrogênio seco. O produto foi lavado com 3 porções de 20 ml de éter de petróleo e finalmente seco em linha de vácuo. O composto foi conservado em dessecador sobre cloreto de cálcio anidro. O rendimento foi de 90%.

2.2 Preparação de $AsBr_3 \cdot nL$

Foram preparados utilizando-se uma relação molar sal:ligante igual a 1:2. Relação 1:1 leva a produtos sem estequiometria definida. Dissolveu-se 1,28 g (0,00407 mol)

de AsBr_3 (manipulado em câmara seca) em 60 ml de éter de petróleo, num balão de 100 ml e duas bocas, provido de agitação magnética e tubo conectante com torneira, através do qual circulou-se nitrogênio seco. À seguir, adicionou-se, gota à gota e sob agitação, 0,00814 mol de ligante (py, β -pyco ou γ -pyco), sempre em corrente de nitrogênio seco. Deixou-se sob agitação durante 2 horas, após as quais filtrou-se o sólido amarelo-pálido formado, através de placa porosa e corrente de nitrogênio seco. O sólido formado foi lavado com 3 porções de 20 ml cada, de éter de petróleo e finalmente seco mediante linha de vácuo. O composto foi conservado em dessecador sobre cloreto de cálcio anidro. O rendimento foi de 75%.

2.3 Preparação de $\text{AsI}_3 \cdot n\text{L}$.

Foram preparados utilizando-se uma relação molar sal:ligante igual a 1:1. (No caso do aduto $\text{AsI}_3 \cdot 2\text{py}$, usou-se uma relação molar sal:ligante igual a 1:2, pois a relação 1:1 leva à mistura de produtos). Dissolveu-se 0,50 g (0,0011 mol) de AsI_3 (manipulado em câmara seca) em 30 ml de CS_2 , num balão de duas bocas e 100 ml, provido de agitador magnético e tubo conectante com torneira, através do qual circulou-se nitrogênio seco. Em seguida, foram adicionados 0,0011 mol de ligante (β -pyco ou γ -pyco), gota à gota, sob agitação e em corrente de nitrogênio. Tampouso o balão, o qual foi deixado sob agitação durante 2 horas. Filtrou-se o sólido vermelho-alaranjado formado, através de placa porosa e em corrente de nitrogênio seco.

Lavou-se com porções de 10 ml de Cs_2 e secou-se mediante linha de vácuo. O produto obtido tornou-se marrom depois de vários dias conservado em dessecador sobre cloreto de cálcio anidro, mas sua composição continuou a mesma. O rendimento foi de 80%.

3. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

3.1 Análise de Halogênio

A porcentagem de halogênio nos compostos foi determinada através de titulação potenciométrica com AgNO_3 0,1N, segundo método descrito por Vogel⁶⁰. Assim, 20-30 mg do composto foram dissolvidas em 50 ml de água e tituladas com AgNO_3 0,1N. O ponto final foi detectado usando-se um potenciômetro Metro-HM-Herisau, modelo E536 e eletrodo Metrohm AG 9100 Herisau.

3.2 Análise de Arsênio

A porcentagem de arsênio nos compostos foi determinada através de titulação redox com I_2 0,05N, usando-se amido como indicador⁶¹. Para tal, 20-30 mg de composto foram dissolvidas em 50 ml de água. Juntou-se 1 g de NaHCO_3 , 5 mg de KI e 3 ml de solução standard de amido. Titulou-se com solução de iodo 0,05N até obter-se cor azul. No caso dos adutos de AsCl_3 , variou-se o método: 20-30 mg do aduto foram dissolvidas em 1 mg de NaOH 1N. Juntou-se 1,5 ml de H_2SO_4 e 0,2 g de NaHSO_3 dissolvidos em 5 ml de á-

gua e adicionou-se 50 ml de H₂O. Aqueceu-se até ebulição e, em seguida, adicionou-se 3 ml de solução standard de amido e titulou-se à quente com solução de iodo 0,05N até o aparecimento de ligeira coloração amarela. Completou-se a titulação à frio até o aparecimento de cor azul.

3.3 Análise de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

A porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos compostos sintetizados, foi determinada no Laboratório de Microanálise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, por procedimento microanalítico.

4. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

As curvas termogravimétricas foram obtidas numa faixa de temperatura compreendida entre 25 e 800°C, através de uma termobalança Perkin-Elmer TG S-1, a uma razão de aquecimento de 5°C/min. As temperaturas foram corrigidas através das temperaturas Curie (TC) de várias substâncias ferromagnéticas⁶². Usou-se cerca de 1 mg de amostra e utilizou-se uma atmosfera dinâmica de nitrogênio seco como gás de arraste, fluindo em velocidade constante durante toda a experiência.

5. DETERMINAÇÃO DOS PONTOS DE FUSÃO

Foram determinados num aparelho Unimelt da Tho-

mas Hover, com velocidade de aquecimento controlada. Colocou-se as amostras em tubos capilares, os quais foram mergulhados em óleo, observando-se a fusão através de um visor existente no aparelho.

6. ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Foram obtidos, usando-se um aparelho Perkin-Elmer modelo 180, na região de $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Fez-se uma suspensão dos adutos em nujol e usou-se janelas de brometo de potássio na região de $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Para os ligantes livres usou-se uma cela para líquidos de NaCl de 0,167 mm de espaçamento na região de $4000-600\text{ cm}^{-1}$.

7. MEDIDAS DOS CALORES DE SOLUÇÃO

Os calores de dissolução dos trihaletos de arsênio, ligantes e adutos foram determinados por meio de um calorímetro de precisão LKB 8700-1. Estas medidas possibilitaram a determinação das entalpias padrão de dissolução dos reagentes e dos adutos que, mediante ciclo termodinâmico, permitiram o cálculo das entalpias padrão de reação ácido-base dos adutos.

As entalpias padrão de reação ácido-base, conjuntamente com dados da literatura, permitem a determinação de vários parâmetros termoquímicos dos adutos.

Para ilustrar estas medidas, consideremos a medi

da da variação de entalpia padrão de dissolução do AsCl_3 (l) em etanol). Colocou-se de 63 a 156 mg de substância em ampola de vidro (G) de paredes finas⁶³ para facilitar sua quebra, no vaso calorimétrico. A pesagem das ampolas efetuou-se numa balança eletrônica Mettler ME-22 (substâncias sólidas foram introduzidas nas ampolas, mediante pequenos funis de vidro e os reagentes líquidos, mediante micro-seringas). Devido à higroscopicidade e toxicidade das substâncias empregadas, sua manipulação foi feita sempre em câmara seca. Uma vez cheias, as ampolas (G) foram refrigeradas através de circulação de água gelada, seladas à fogo com um micro maçarico no gargalo das mesmas e introduzidas no vaso calorimétrico (A) que continha o solvente usado, sendo fixadas ao agitador de ouro (E) no mesmo. O vaso calorimétrico (A) tem uma capacidade de 100 ml, contém um termistor (B) de 2200Ω com coeficiente de temperatura $-80\Omega\text{K}^{-1}$ a 298K , e um resistor de aquecimento (C) de 50Ω . A dissolução é feita quando o sistema atinge o estado estacionário. Para tal fim, a ampola pode ser pressionada contra a extremidade de safira (H) que está fixa no fundo do vaso. O vaso calorimétrico encontra-se dentro de um cilindro cromado (I), havendo em torno do vaso uma camada de ar. O cilindro é mergulhado num termostato (J) contendo água a uma temperatura de $25,000 \pm 0,001^\circ\text{C}$ ⁶⁴. A estabilidade é obtida por um controlador proporcional (K) e também através de outro termostato externo (L) (Heto, modelo Hetotherm) cuja temperatura, 24°C , é controlada independentemente e pré-termostatizada com um outro termostato (M) com unidade de refrigeração Braum, modelo Frigomix

funcionando a 18°C . O sistema calorimétrico de precisão LKB 8700-1 é apresentado no diagrama de blocos da Figura 3, onde (D) é o sistema de agitação, (F) é o dispositivo que permite baixar o agitador no qual a ampola está encaixada e (Q) o cronômetro eletrônico.

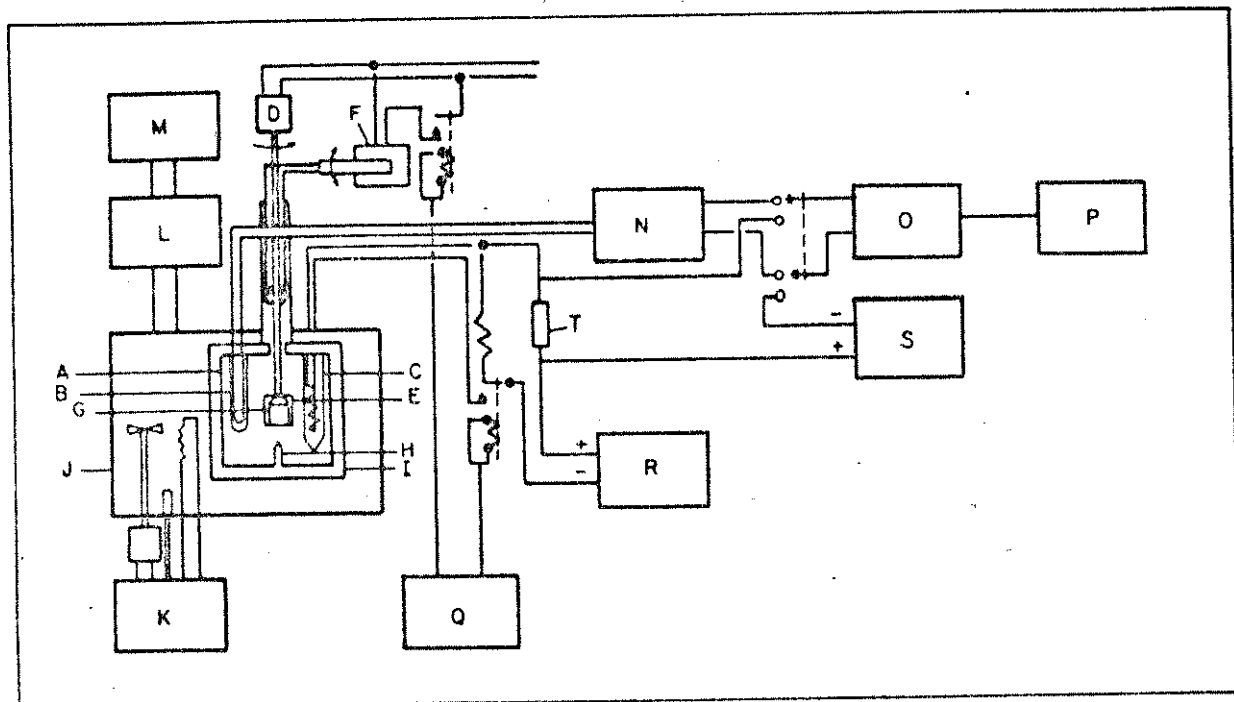


Figura 3. Sistema calorimétrico de precisão LKB 8700-1

O termistor é ligado a um dos braços da ponte Wheatstone (N) (seis décadas: $0,01$ a $6111,1\Omega$) que liga-se a um galvanômetro eletrônico (O) Hewlett Packard 419A, que detecta variações de temperatura da ordem de $5 \times 10^{-5}^{\circ}\text{C}$ e cuja saída está acoplada a um registrador (P) da Goerz Electro, modelo Servogor S13.

O calorímetro é calibrado eletricamente através do resistor, cronômetro eletrônico e uma fonte de corrente (R) (mais estável do que $1:50000$) com uma potência de saída regulada entre 20 e 500 mW^{64} , como mostrado na Figura

4. A medida da resistência do resistor é feita por fonte de corrente e potenciômetro (S) (pontos a e b) de 0,99000 à 1,01199v com precisão de 1:50000. A corrente da ponte é calibrada com o auxílio do potenciômetro, do resistor e da pilha padrão. As variações de temperatura que se verificam no vaso de reação, provocadas por passagem de corrente através do aquecedor ou por uma reação química, são detectadas pelo termistor (B) que está montado numa ponte de Wheatstone como mostra a Figura 5. Quando ocorre variação de temperatura no vaso de reação, a resistência do termistor também varia, provocando um desequilíbrio na ponte ⁶⁵, fazendo variar a tensão entre os pontos a e b. Esta variação é detectada pelo galvanômetro, ampliada e registrada graficamente.

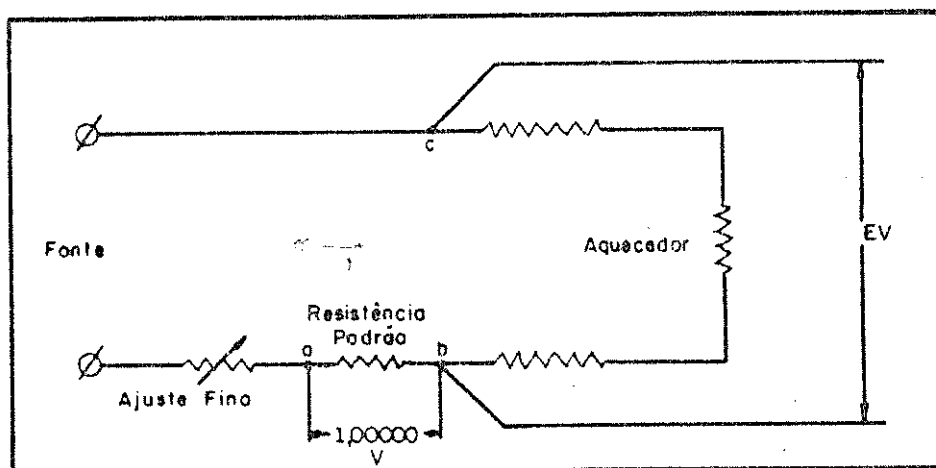


Figura 4. Circuito do sistema de calibração do aquecedor

As ampolas foram quebradas em etanol seco ou DEA. A determinação da variação de entalpia padrão de dissolução foi feita comparando os sinais de variação de entalpia padrão de dissolução com aqueles obtidos através de calibração elétrica no registrador^{66,67}. A calibração

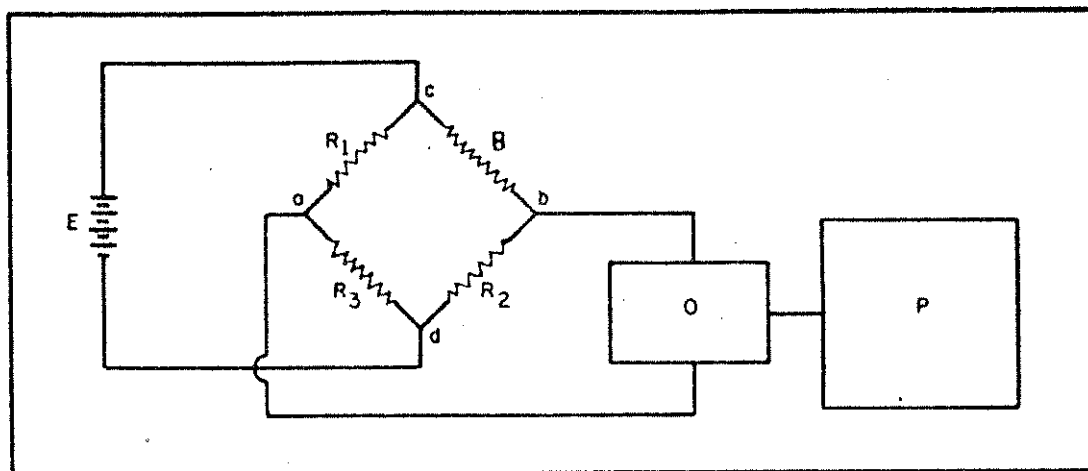


Figura 5. Circuito do sensor de temperatura do calorímetro

foi feita após a dissolução. Na Figura 6 é mostrada a dissolução exotérmica de 14,46 mg de AsI_3 em 100 ml de etanol, com a respectiva calibração elétrica. O trecho 1 é a linha base; o trecho 2 mostra a linha base após a dissolução; o trecho 3, a linha base após o aquecimento elétrico. O deslocamento ab é provocado pela dissolução; o deslocamento cd é provocado pelo aquecimento elétrico. Os segmentos ab e cd são proporcionais às variações de temperatura dos efeitos térmicos e são tais, que as áreas de cada lado do segmento sejam iguais ($A = B$, $C = D$).

Durante a calibração elétrica, passa-se uma corrente i num intervalo de tempo t , no resistor de calibração (R). Desta forma, devido ao efeito Joule temos:

$$Q \text{ (calibração)} = Ri^2t$$

O efeito Joule provoca o deslocamento cd e a dissolução provoca o deslocamento ab, de forma que:

$$Q_{\text{(obs)}} = \frac{cd}{ab} Ri^2t = \frac{cd}{ab} Q_{\text{(cal)}}$$

Desta forma, o registrador tem a sua escala diretamente calibrado em unidades de entalpia.

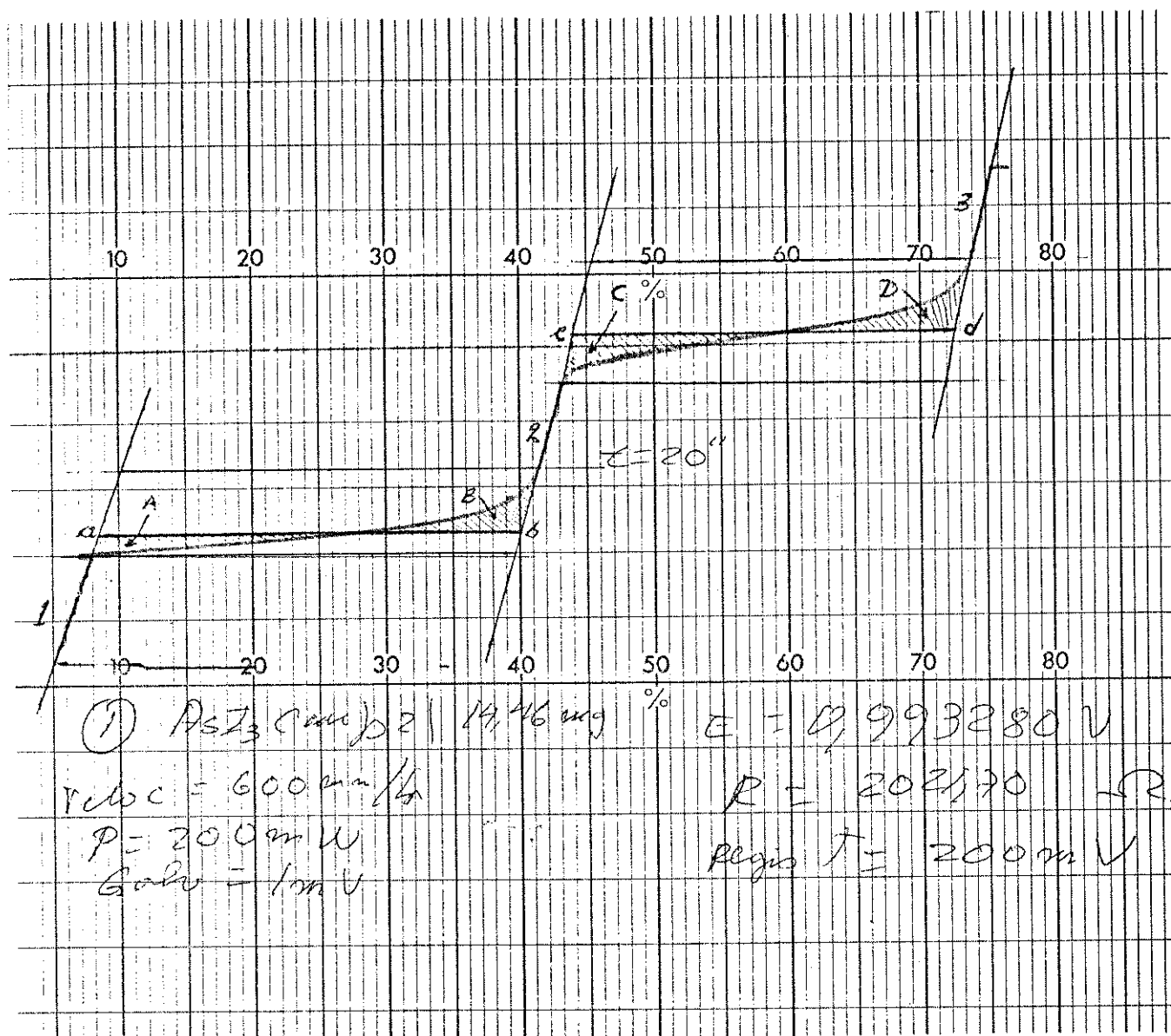


Figura 6. Entalpograma da dissolução de AsI_3 em etanol

RESULTADOS E DISCUSSÕES

1. DADOS ANALÍTICOS E CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS ADUTOS

Os resultados analíticos obtidos para os adutos formados, são apresentados na Tabela 1, os quais confirmam a estequiometria dada aos mesmos. Os adutos de AsCl_3 são brancos, os de AsBr_3 amarelo-pálido e os de AsI_3 são marrons. Todos os adutos são sensíveis à umidade atmosférica, na sequência $\text{AsCl}_3 > \text{AsBr}_3 \gg \text{AsI}_3$.

2. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

As Figuras 7 à 15, mostram os perfis das curvas termogravimétricas dos adutos $\text{AsX}_3 \cdot n\text{L}$ e a Tabela 2 apresenta os dados obtidos a partir destas curvas.

2.1 Adutos $\text{AsCl}_3 \cdot \text{L}$

Os três adutos: $\text{AsCl}_3 \cdot \text{py}$, $\text{AsCl}_3 \cdot \beta\text{-pyco}$ e $\text{AsCl}_3 \cdot \gamma\text{-pyco}$, apresentam curvas TG semelhantes, correspondendo à saída do ligante e do trihaletto de arsênio numa única e tapa de perda de massa. A ordem de estabilidade térmica é: $\text{AsCl}_3 \cdot \gamma\text{-pyco} > \text{AsCl}_3 \cdot \text{py} > \text{AsCl}_3 \cdot \beta\text{-pyco}$.

2.2 Adutos $\text{AsBr}_3 \cdot n\text{L}$

Os adutos de tribrometo de arsênio têm curvas termogravimétricas diferentes entre si. O aduto $\text{AsBr}_3 \cdot 1,5$

Tabela 1. Sumário dos resultados analíticos para os adutos de fórmula geral $AsX_3.nL$

	Carbono		Hidrogênio		Nitrogênio		Halogênio		Arsênio		Cor
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	
$AsCl_3.py$	23,06	22,87	1,94	2,36	5,38	5,35	40,85	40,91	28,77	28,51	branco
$AsCl_3.\beta-pyco$	26,26	26,00	2,57	2,58	5,10	4,90	38,76	37,80	27,30	27,20	branco
$AsCl_3.\gamma-pyco$	26,26	26,11	2,57	2,87	5,10	5,00	38,76	37,81	27,30	27,18	branco
$AsBr_3 1,5py$	20,79	21,03	1,74	1,87	4,85	4,65	55,32	55,44	17,29	17,80	amarelo
$AsBr_3.3\beta-pyco$	36,40	35,96	3,56	3,94	7,07	7,28	40,36	40,74	12,61	12,84	amarelo
$AsBr_3.2\gamma-pyco$	28,77	29,16	2,82	3,12	5,59	5,80	47,86	47,77	14,96	14,61	amarelo
$AsI_3.2py$	19,57	19,82	1,64	1,64	4,56	4,58	62,02	61,95	12,20	12,46	marrom
$AsI_3.\beta-pyco$	13,13	13,23	1,28	1,41	2,55	2,56	69,38	68,95	13,65	13,66	marrom
$AsI_3.\gamma-pyco$	13,13	13,43	1,28	1,63	2,55	2,63	69,38	69,63	13,65	13,39	marrom

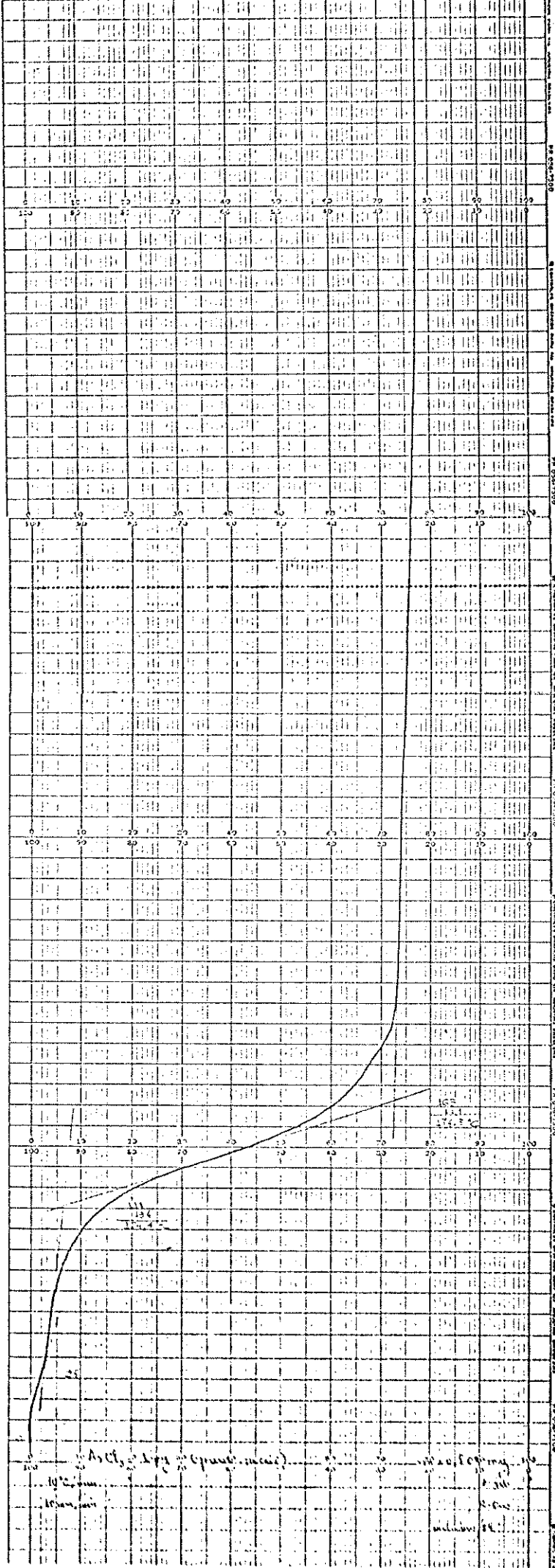


Figura 7. Curva termogravimétrica do aduto AsCl₃·py

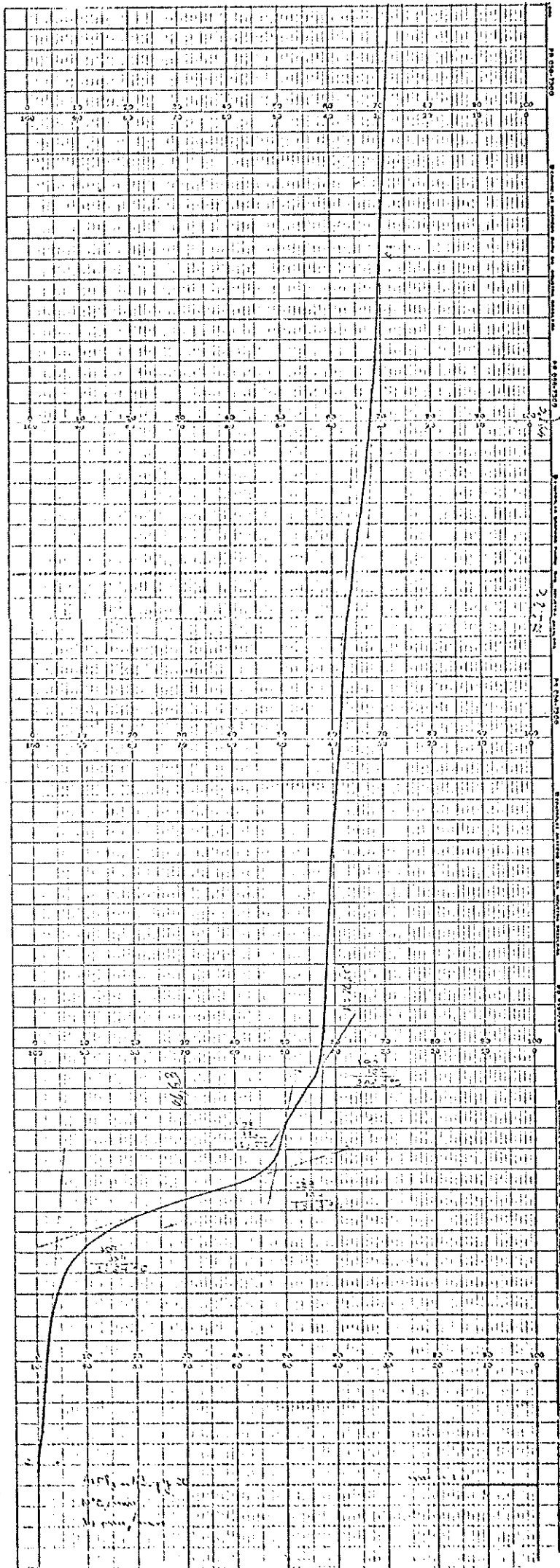


Figura 8. Curva termogravimétrica do aduto $AsCl_3 \cdot \beta\text{-pyco}$

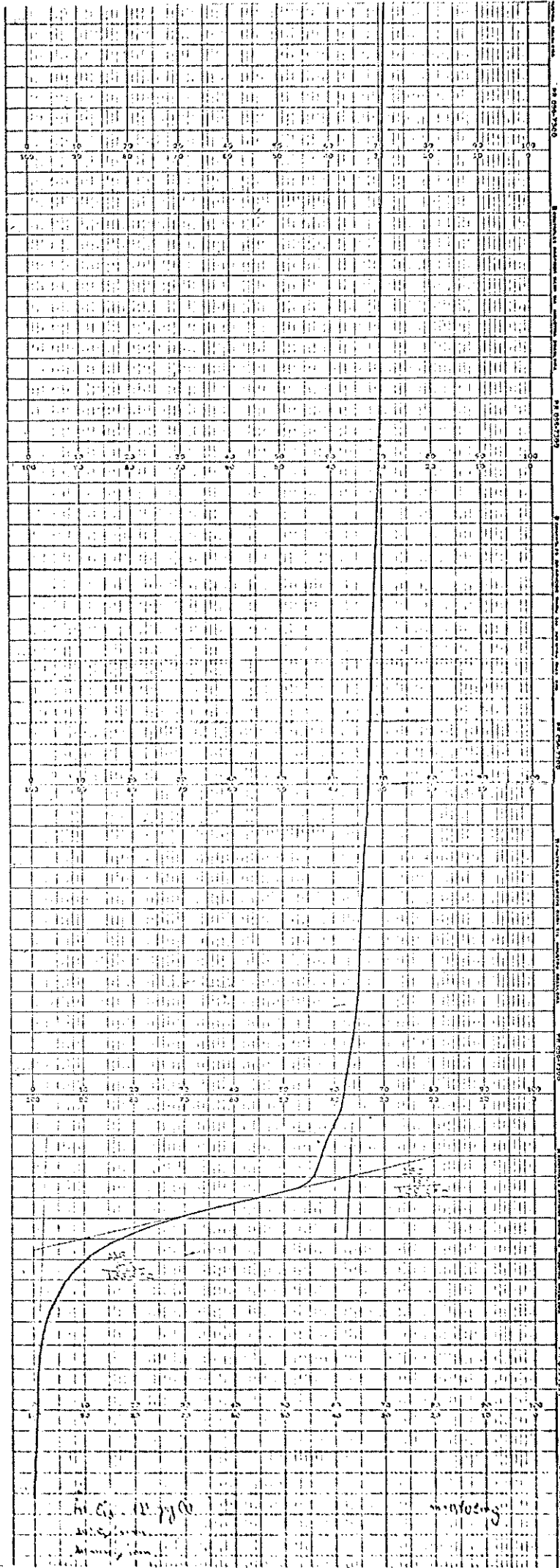


Figura 9. Curva termogravimétrica do aduto $\text{AsCl}_3 \cdot \gamma\text{-pyco}$

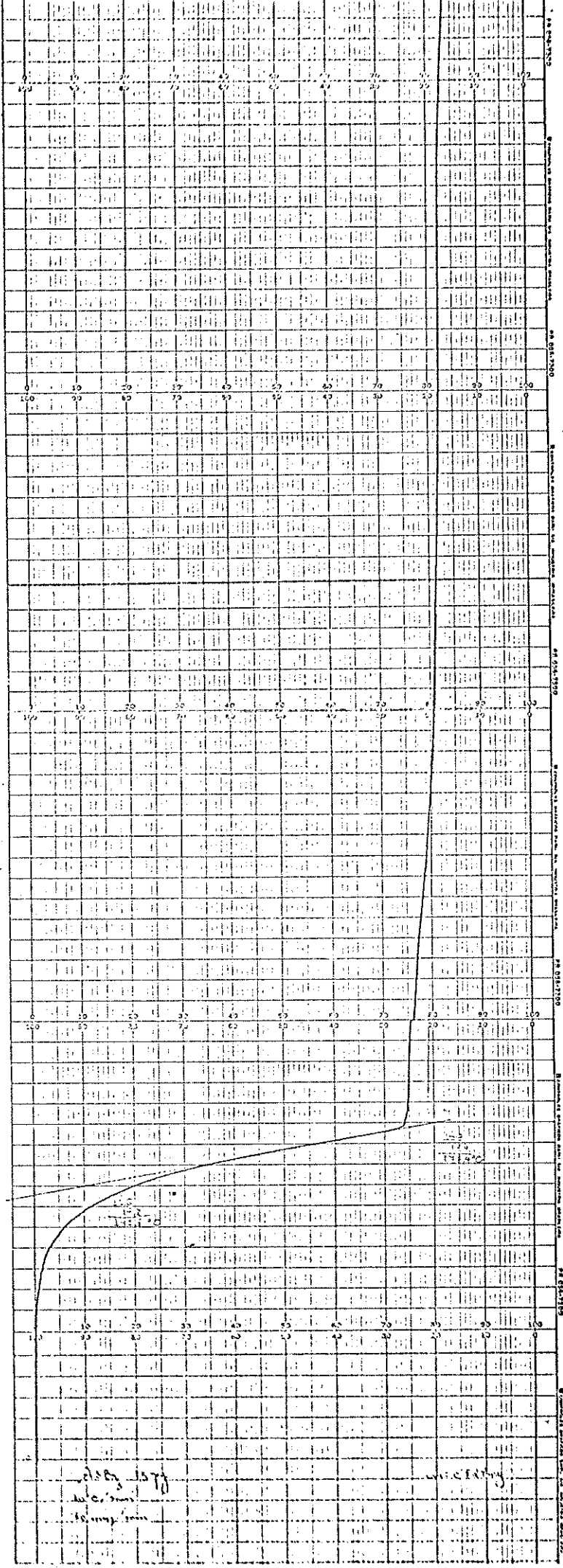


Figura 10. Curva termogravimétrica do aduto $\text{AsBr}_3 \cdot 1,5\text{py}$

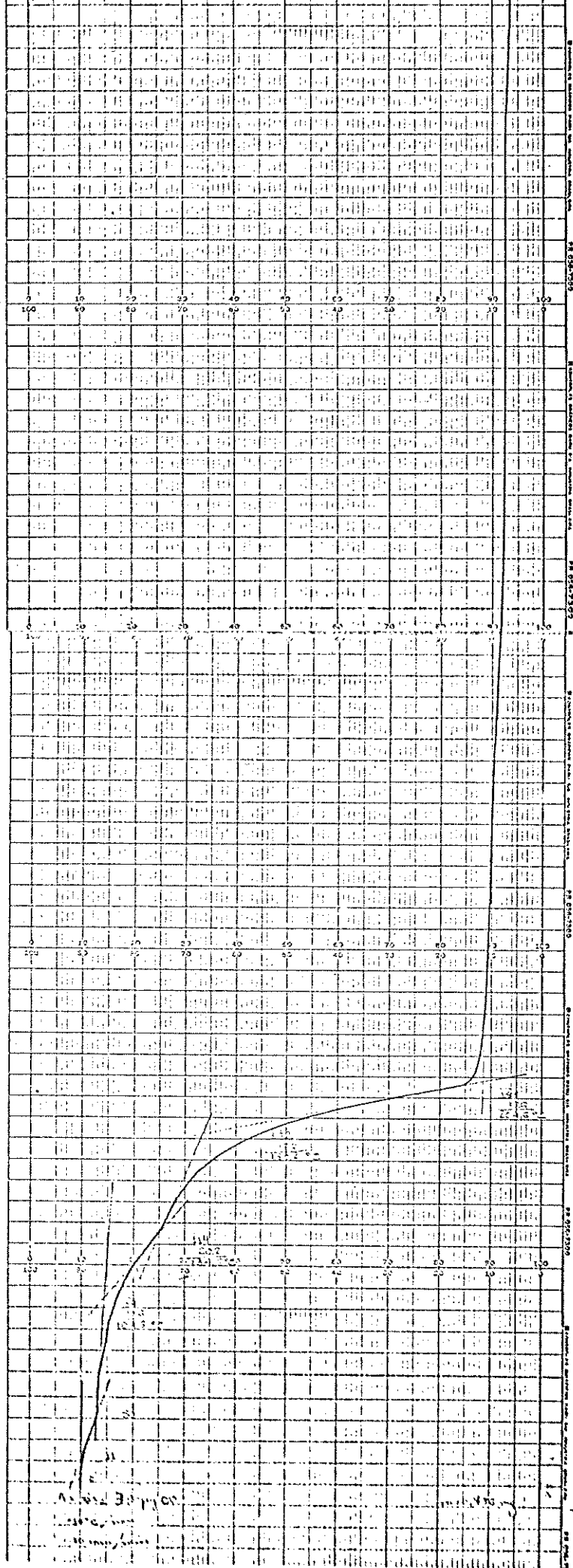


Figura 11. Curva termogravimétrica do aduto AsBr₃.3H₂O-pyco

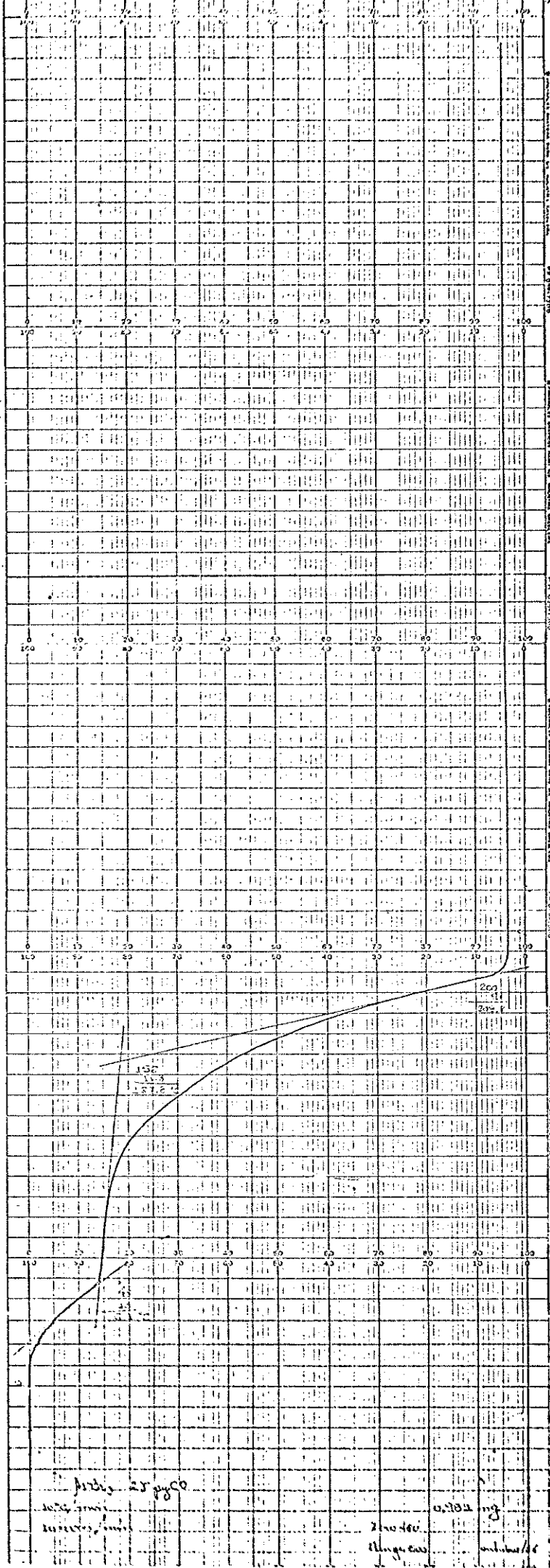


Figura 12. Curva termogravimétrica do aduto $\text{AsBr}_3 \cdot 2\gamma\text{-pyco}$

AsBr₃ · 2γ-pyco

0.102 mg
110 mg

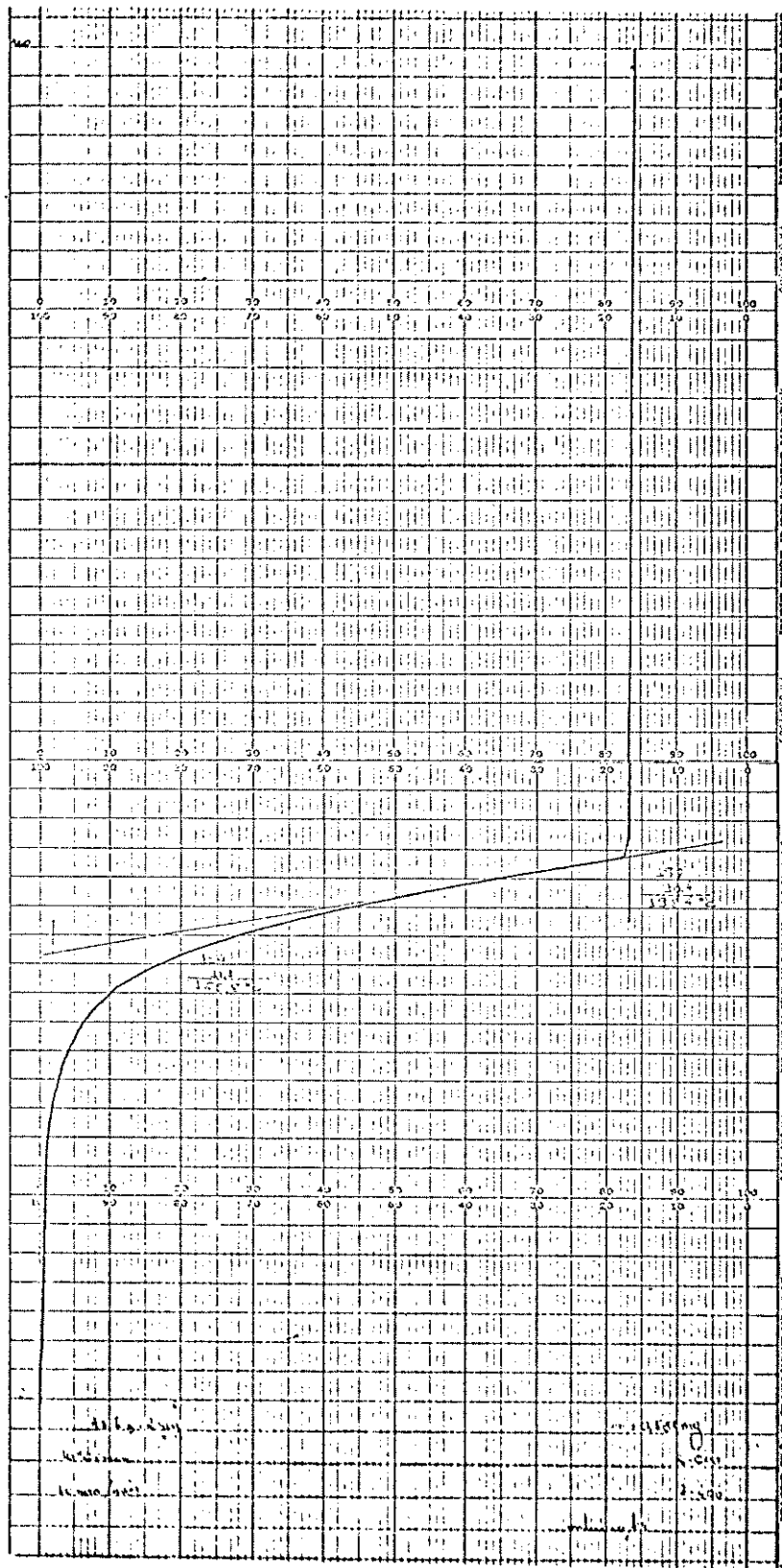


Figura 13. Curva termogravimétrica do aduto ASI₃.2py

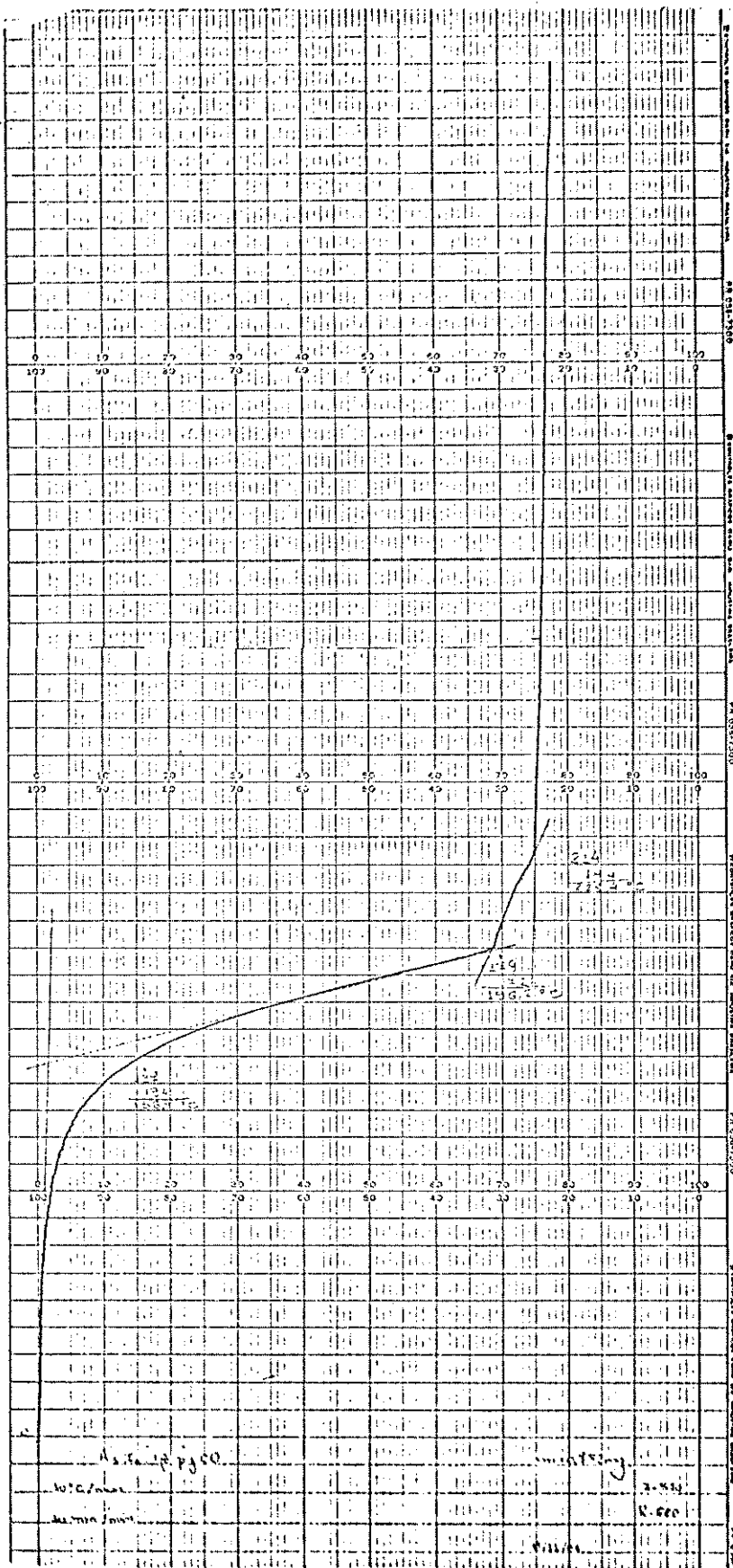


Figura 14. Curva termogravimétrica do aduto AsI₃.β-pyco

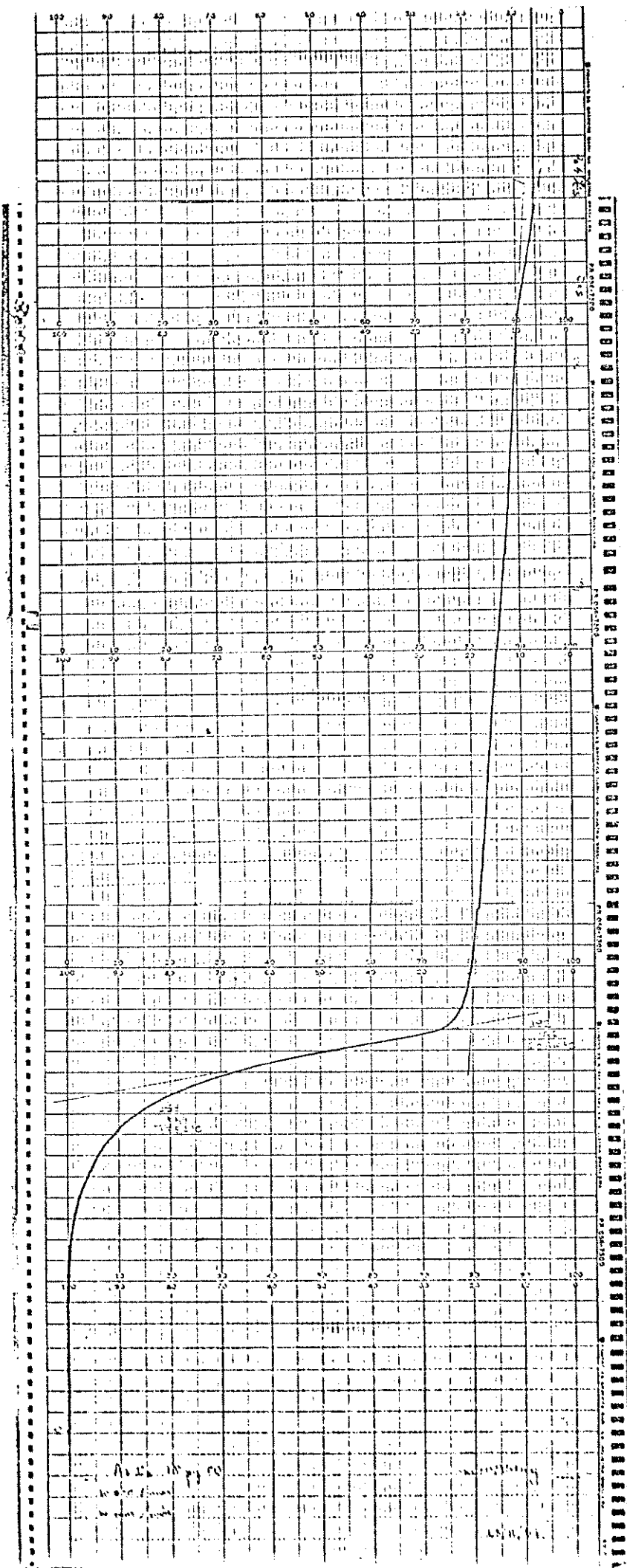


Figura 15. Curva termogravimétrica do aduto $AsI_3 \cdot \gamma\text{-pyco}$

py decompõe numa única etapa, de patamar definido, eliminando o ligante e o trihaletó ao mesmo tempo. O aduto $\text{AsBr}_3 \cdot 2\gamma\text{-pyco}$ apresenta uma curva TG do tipo tobogã, na qual distinguem-se duas etapas: a primeira, na qual elimina-se 1 mol de ligante e a segunda, na qual elimina-se 1 mol de ligante e o trihaletó ao mesmo tempo. O aduto $\text{AsBr}_3 \cdot 3\beta\text{-pyco}$ apresenta duas etapas bem definidas, sendo que na primeira elimina-se 1 mol de ligante e na segunda, elimina-se 2 moles de ligante e o tribrometo ao mesmo tempo. A estabilidade térmica segue a ordem: $\text{AsBr}_3 \cdot 1,5\text{py} > \text{AsBr}_3 \cdot 3\beta\text{-pyco} \approx \text{AsBr}_3 \cdot 2\gamma\text{-pyco}$

2.3 Adutos $\text{AsI}_3 \cdot n\text{L}$

Os três adutos apresentam curvas TG semelhantes, correspondendo à saída de ligante e do triiodeto numa única etapa de perda de massa. A ordem de estabilidade térmica é: $\text{AsI}_3 \cdot \gamma\text{-pyco} > \text{AsI}_3 \cdot 2\text{py} > \text{AsI}_3 \cdot \beta\text{-pyco}$.

3. PONTOS DE FUSÃO

As temperaturas, nas quais aparentemente ocorre fusão, são apresentadas na Tabela 2, juntamente com os resultados da termogravimetria. Podemos verificar que, para os adutos $\text{AsBr}_3 \cdot 1,5\text{py}$, $\text{AsI}_3 \cdot 2\text{py}$ e $\text{AsCl}_3 \cdot \gamma\text{-pyco}$, os pontos de fusão praticamente coincidem com o início da perda de massa indicando que os adutos são instáveis no estado líquido. Para os adutos $\text{AsCl}_3 \cdot \text{py}$, $\text{AsBr}_3 \cdot 3\beta\text{-pyco}$, $\text{AsCl}_3 \cdot \beta\text{-pyco}$ e $\text{AsBr}_3 \cdot 2\gamma\text{-pyco}$, o ponto de fusão aparente encontra-se den

Tabela 2. Resultados da termogravimetria e pontos de fusão dos adutos $\text{AsX}_3 \cdot n\text{L}$

$\text{AsX}_3 \cdot n\text{L}$	Δ_T ($^{\circ}\text{C}$)	Δ_m (%)		Pontos de fusão ($^{\circ}\text{C}$)
		Calc.	Obs.	
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{py}$	38-174,8	100,00	95,65	114-5
$\text{AsBr}_3 \cdot 1,5\text{py}$	145,8-177,4	100,00	95,16	144-5
$\text{AsI}_3 \cdot 2\text{py}$	165,8-198,4	100,00	99,28	162
$\text{AsCl}_3 \cdot \beta\text{-pyco}$	20-208,2	100,00	96,53	90-1
$\text{AsBr}_3 \cdot 3\beta\text{-pyco}$	20-134,2	15,68	19,09	91-2
	134,2-204,6	84,32	80,66	
$\text{AsI}_3 \cdot \beta\text{-pyco}$	156,4-228,4	100,00	95,91	90-1
$\text{AsCl}_3 \cdot \gamma\text{-pyco}$	136,2-168,8	100,00	99,74	131-2
$\text{AsBr}_3 \cdot 2\gamma\text{-pyco}$	20-61	18,59	14,26	104-5
	61-209,8	81,41	84,22	
$\text{AsI}_3 \cdot \gamma\text{-pyco}$	175,4-208,2	100,00	98,85	110-11

tro de uma etapa de perda de massa, indicando que o processo de liquefação corresponde à decomposição dos adutos. Para os adutos $\text{AsI}_3 \cdot \beta\text{-pyco}$ e $\text{AsI}_3 \cdot \gamma\text{-pyco}$ o ponto de fusão aparente encontra-se bem antes da etapa de perda de massa indicando a estabilidade destes adutos no estado líquido.

4. ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

4.1 Adutos $\text{AsX}_3 \cdot n\text{py}$

Em primeira aproximação, a vibração de uma molécula de piridina coordenada a um átomo de arsênio, se não

for considerado o enlace arsênio-nitrogênio, pode ser descrita em termos da vibração correspondente à piridina livre, usando-se a notação de Kline e Turkevich⁶⁸. A maior parte dos modos fundamentais de vibração da piridina (Apêndice A e B) são observados na região compreendida entre 2000 e 400 cm^{-1} . A Tabela 3 apresenta os dados espectrais obtidos para as suspensões dos compostos $\text{AsX}_3 \cdot \text{npy}$ em nujol, assim como os do ligante livre, na região compreendida entre 2000-400 cm^{-1} . O espectro na região do infravermelho da piridina, tem sido estudado profundamente e a atribuição de todas as bandas observadas tem sido efetuada^{68,69,70,71}. A atribuição das bandas observadas nos adutos foi feita por comparação com as bandas observadas na piridina livre.

Espectros infravermelho de adutos de piridina⁷¹, mostram o deslocamento de algumas bandas, sendo, em geral, muito pouco diferentes do espectro infravermelho do ligante livre. Qualitativamente a piridina coordenada é distinguida da piridina livre pela presença de uma banda fraca a 1230 cm^{-1} e pelo deslocamento de bandas situadas a 1573, 584 e 400 cm^{-1} para maiores frequências⁷².

O espectro infravermelho da piridina coordenada similar ao da piridina não-coordenada, indica uma densidade eletrônica similar no anel aromático, desde que mudanças na densidade produziriam grandes diferenças no espectro^{73,74}. Tal resultado pode ser explicado se considerarmos retrodoação a partir do átomo de arsênio, embora não exista evidência conclusiva a este respeito^{75,76,77}.

Tabela 3. Frequências vibracionais (cm^{-1}) dos adutos
 $\text{AsX}_3 \cdot \text{npY}$

Atribuição	Descrição aproximada	1	2	3	4
ν_{8a}	ν (CC)	1573sh	1586s	1585s	1580s
ν_{8b}	ν (CC)	1561s	1513s	1513s	1505s
ν_{19a}	ν (CC, CN)	1463s	1468s	1467s 1461s	n.o
ν_{19b}	ν (CC, CN)	1418s	n.o 1393w	n.o	n.o
ν_{14}	ν (CC, CN)	1355m 1338sh	n.o 1305m	n.o 1315w	n.o 1305w
		1268w	1231m 1223m	1243w 1225w	1226w 1215w
ν_{9a}	β (CH)	1193s	1178s	1176w	1165w
ν_{15}	Xsens.	1123s	1150m	1141w	1113w
ν_{18a}	β (CH)	1045s	1063m 1039sh	n.o	n.o
ν_{12}	Xsens.	1011s	1033m 1013w	1033m	1031m
ν_1	anel	973s	990w 971m	1003m	1005w 980w
ν_{15}	γ (CH)	923	n.o 890m	n.o	n.o
		865w 787sh	845m		848w 784s
ν_4	ϕ (CC)	729s	727s	726s	725s
ν_{11}	ϕ (CC)	685s	705s	n.o	717sh
		657sh		654s	654s
ν_{6b}	α (CCC)	637sh	655s 619w	n.o	652sh
ν_{6a}	Xsens.	584s	592m 565w 530m	589m	587w
ν_{16b}	Xsens.	n.o	434w	445w 432w	n.o

1 = py; 2 = $\text{AsCl}_3 \cdot \text{py}$; 3 = $\text{AsBr}_3 \cdot 1,5\text{py}$; 4 = $\text{AsI}_3 \cdot 2\text{py}$.

s = banda forte; m = banda média; w = banda fraca; sh = ombro; n.o = não observada.

ν = deformação axial; β = deformação angular no plano; α = deformação do anel no plano; Xsens. = C-X; γ = deformação angular fora do plano; ϕ = deformação do anel fora do plano; anel = respiro do anel.

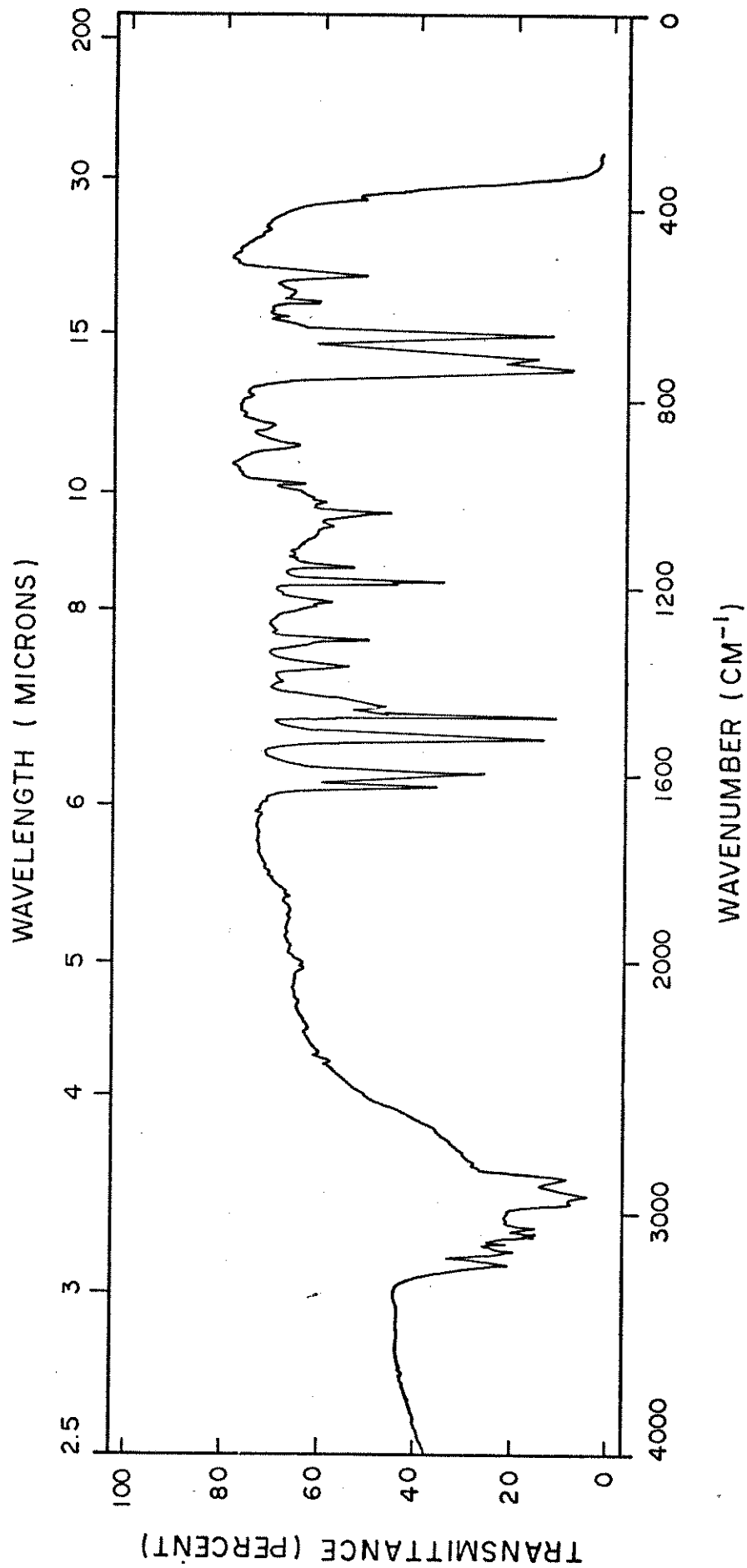


Figura 16 . Espectro infravermelho do aduto $\text{AsCl}_3 \cdot \text{py}$

A Figura 16 mostra o espectro infravermelho do aduto $\text{AsCl}_3 \cdot \text{py}$, na região entre $4000-400 \text{ cm}^{-1}$. Em alguns compostos são observadas pequenas bandas largas de absorção à 3400 cm^{-1} , devidas à presença de água e que resultam da natureza higroscópica dos compostos preparados.

Na região entre $3200-3000 \text{ cm}^{-1}$, aparecem bandas devidas à combinação e "overtone" de frequências fundamentais e ainda o duplete devido às frequências fundamentais ν_{20a} e ν_{20b} .

4.2 Adutos $\text{AsX}_3 \cdot n\beta\text{-pyco}$

A atribuição das bandas observadas na região do infravermelho para a β -picolina, foi feita segundo atribuição feita por J.H.S. Green et all.⁷⁸, e a das bandas observadas nos adutos foi feita por comparação com aquelas observadas no ligante livre.

A Tabela 4 apresenta os dados espectrais para os adutos e para o ligante livre, na região do infravermelho compreendida entre $2000-400 \text{ cm}^{-1}$. A Figura 17 mostra o espectro infravermelho do aduto $\text{AsI}_3 \cdot \beta\text{-pyco}$, na região entre $4000-400 \text{ cm}^{-1}$. Em alguns compostos são observadas pequenas bandas largas de absorção à 3400 cm^{-1} , devidas à presença de água e que resultam da natureza higroscópica dos adutos.

Na região entre $3200-3000 \text{ cm}^{-1}$ aparecem bandas que são atribuídas às frequências fundamentais ν_{20a} e ν_{20b} e bandas de combinação de frequências fundamentais.

Deslocamentos consideráveis para regiões de maior

Tabela 4. Frequências vibracionais (cm^{-1}) dos adutos
 $\text{AsX}_3 \cdot n\beta\text{-pyco}$

Atribuição	Descrição aproximada	1	2	3	4
ν_{8a}	ν (CC)	1572sh	1593m	1595s	1591m
ν_{8b}	ν (CC)	1558s	1532s	1537s	1533s
ν_{19a}	ν (CC,CN)	1456s	n.o	n.o	n.o
Def. ass. CH_3		1433s	n.o	1430m	n.o
ν_{19b}	ν (CC,CN)	1393s	n.o	n.o	n.o
Def. sim. CH_3		1363s	n.o	n.o	n.o
ν_{14}	ν (CC,CN)	1315w	1327w	1333m	n.o
ν_{13}	Xsens.	1206m	1291w	1291s	
ν_{9a}	β (CH)	1170s	1241m	1248m	1236m
ν_{18b}	β (CH)	1103s	1213w	1211m	
ν_{18a}	β (CH)	1085s	1163w	n.o	1161w
Rock. CH_3				1151w	
ν_1	anel	1018s	1026w	1023s	1025w
ν_5	γ (CH)	966w	1015w	1008s	1000w
ν_{10a}	γ (CH)	905w	991w	986m	976w
ν_{12}	Xsens.	inativa	913w	923m	905w
ν_{10b}	γ (CH)	769s	883w	856w	867w
			n.o	830m	n.o
			767s	786m	784w
				770s	757s
			735s		
ν_4	ϕ (CC)	690s	704m		707w
ν_{6b}	α (CCC)	642w	662s	662vs	654s
ν_{6a}	Xsens.	n.o	610s	609m	n.o
ν_{11}	ϕ (CC)	n.o	612w	582vw	
			570vw	567m	555vs
			522m	514w	n.o
			475w		
			444w	440m	439w

1 = $\beta\text{-pyco}$; 2 = $\text{AsCl}_3 \cdot \beta\text{-pyco}$; 3 = $\text{AsBr}_3 \cdot 3\beta\text{-pyco}$; 4 = $\text{AsI}_3 \cdot \beta\text{-pyco}$. n.o = não observada.

s = banda forte; m = banda média; w = banda fraca; vw = banda muito fraca; vs = banda muito forte; sh = ombro.
 ν = deformação axial; β = deformação angular no plano;
 α = deformação do anel no plano; Xsens. = C-Me; γ = deformação angular fora do plano; ϕ = deformação do anel fora do plano; anel = respiro do anel.

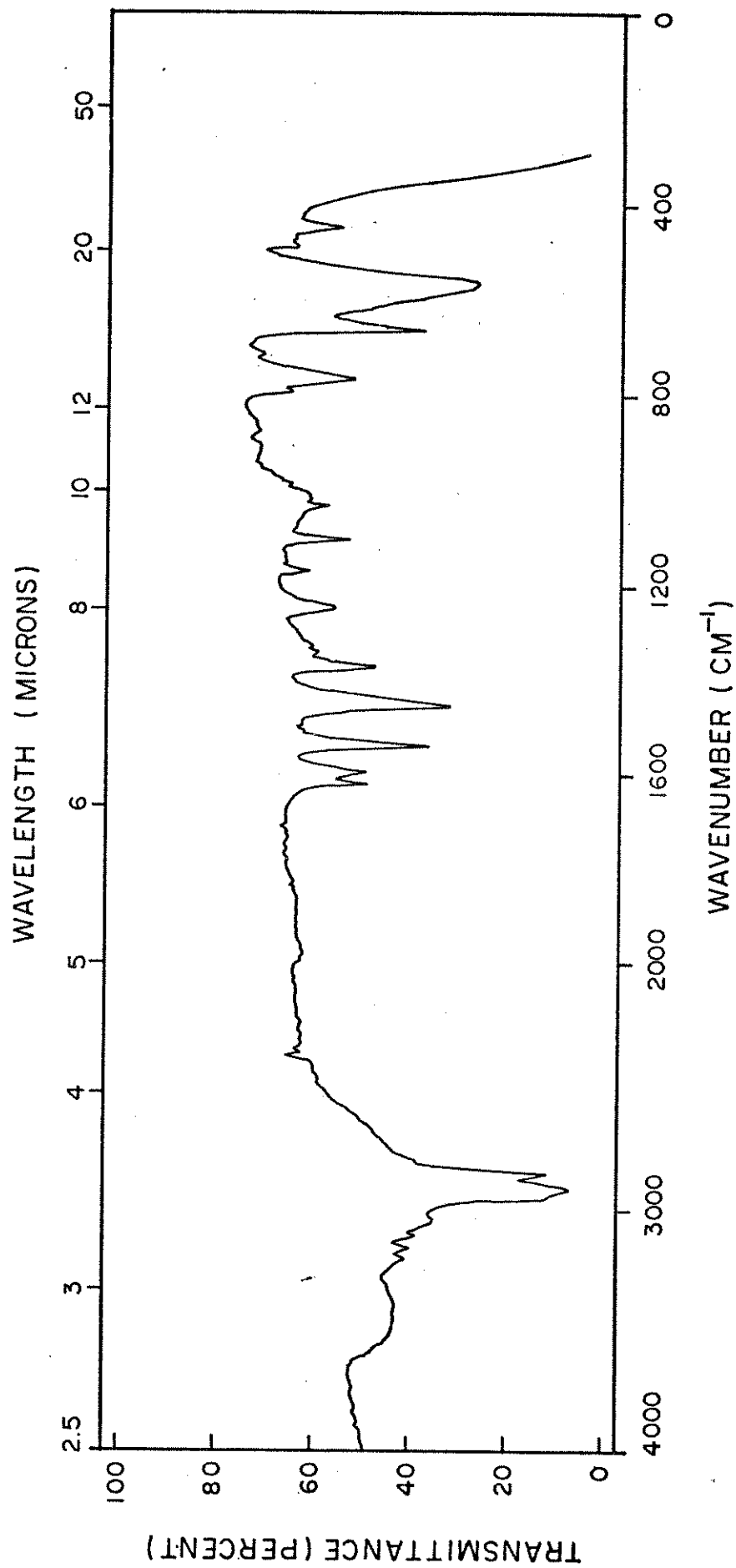


Figura 17. Espectro infravermelho do aduto $\text{AsI}_3 \cdot \beta\text{-pyco}$

frequência após coordenação, acontecem para as bandas das frequências fundamentais ν_{8a} , ν_{13} e ν_5 , enquanto ν_4 desloca-se consideravelmente para regiões de menor frequência. ν_1 e ν_{18b} sofrem pequenos deslocamentos para regiões de menor frequência. A coordenação da β -pyco ocasiona deslocamento de bandas com respeito ao ligante livre, aparecendo novas bandas no espectro infravermelho dos adutos, mas em geral, o espectro infravermelho dos adutos é muito pouco diferente do espectro infravermelho do ligante livre.

4.3 Adutos $AsX_3 \cdot n\gamma$ -pyco

A atribuição das bandas observadas no espectro infravermelho da γ -pyco foi feita segundo atribuição feita por J.H.S. Green et al.⁷⁸. A atribuição das bandas observadas nos adutos foi feita por comparação com aquelas observadas no ligante livre.

A Tabela 5 apresenta as atribuições feitas para os adutos e para o ligante livre. É possível notar pequenas bandas largas à 3400 cm^{-1} devidas à presença de água e que são consequência da natureza higroscópica das substâncias. Na região de $3200\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ são observadas várias bandas que são devidas às frequências fundamentais ν_{20a} e ν_{20b} e a combinação de frequências fundamentais. Em geral, o espectro infravermelho da γ -picolina coordenada é similar ao da γ -picolina livre, mas acontecem fortes deslocamentos para regiões de maior frequência das frequências fundamentais ν_{8a} , ν_{8b} , ν_{6a} e ν_{18a} , sendo as outras frequências fundamentais deslocadas fracamente para re-

Tabela 5. Frequências vibracionais (cm^{-1}) dos adutos
 $\text{AsX}_3 \cdot n\gamma\text{-pyco}$

Atribuição	Descrição aproximada	1	2	3	4
ν_{8a}	ν (CC)	1585s	1593m	1617s	1615m
ν_{8b}	ν (CC)	1545s	1575m	1595m 1578w 1508w	1572m
ν_{19a}	ν (CC, CN)	1466s	1487s	1483m 1463w	1478m
Def. ass. CH_3		1426s	n.o	n.o	n.o
ν_{19b}	ν (CC, CN)	1393s	n.o	n.o	n.o
Def. sim. CH_3		1361s	n.o	n.o	n.o
ν_{14}	ν (CC, CN)	1341sh 1318sh 1264w	n.o 1302w 1285w	1344m	n.o
ν_{9a}	β (CH)	n.o	1232w 1211w	1238w 1223w	1238w 1213w
ν_{13}	Xsens.	n.o	1180m	1196w 1180m 1143w 1090w	
ν_{18a}	β (CH)	1048m	1078w	1086w	1071w
Rock. CH_3		1021s	1041w 1015w 998w	1048w 1011m 998m	1048w 998m
ν_1	anel	978s	990w	986w	990w
ν_{17a}	γ (CH)	953m	n.o	933w	n.o
ν_5	γ (CH)	n.o	905w	n.o	n.o
ν_{10a}	γ (CH)	n.o			
ν_{12}	Xsens.	780s	787s	774s	782m
ν_{10b}	γ (CH)				750m 740m
ν_4	ϕ (CC)	707m	730s 720sh 686w	725w 700w 687w	717m
ν_{6b}	α (CCC)	617w	n.o	654	n.o
ν_{6a}	Xsens.	n.o	522w 502w	552m 500m	557m
ν_{11}	ϕ (CC)	n.o	462sh 457sh	454m 432w	447m

1 = $\gamma\text{-pyco}$; 2 = $\text{AsCl}_3 \cdot \gamma\text{-pyco}$; 3 = $\text{AsBr}_3 \cdot 2\gamma\text{-pyco}$; 4 = $\text{AsI}_3 \cdot \gamma\text{-pyco}$.

s = banda forte; m = banda média; w = banda fraca; sh = ombro; n.o = não observada.

ν = deformação axial; β = deformação angular no plano; α = deformação do anel no plano; Xsens. = C-Me; γ = deformação angular fora do plano; ϕ = deformação do anel fora do plano; anel = respiro do anel.

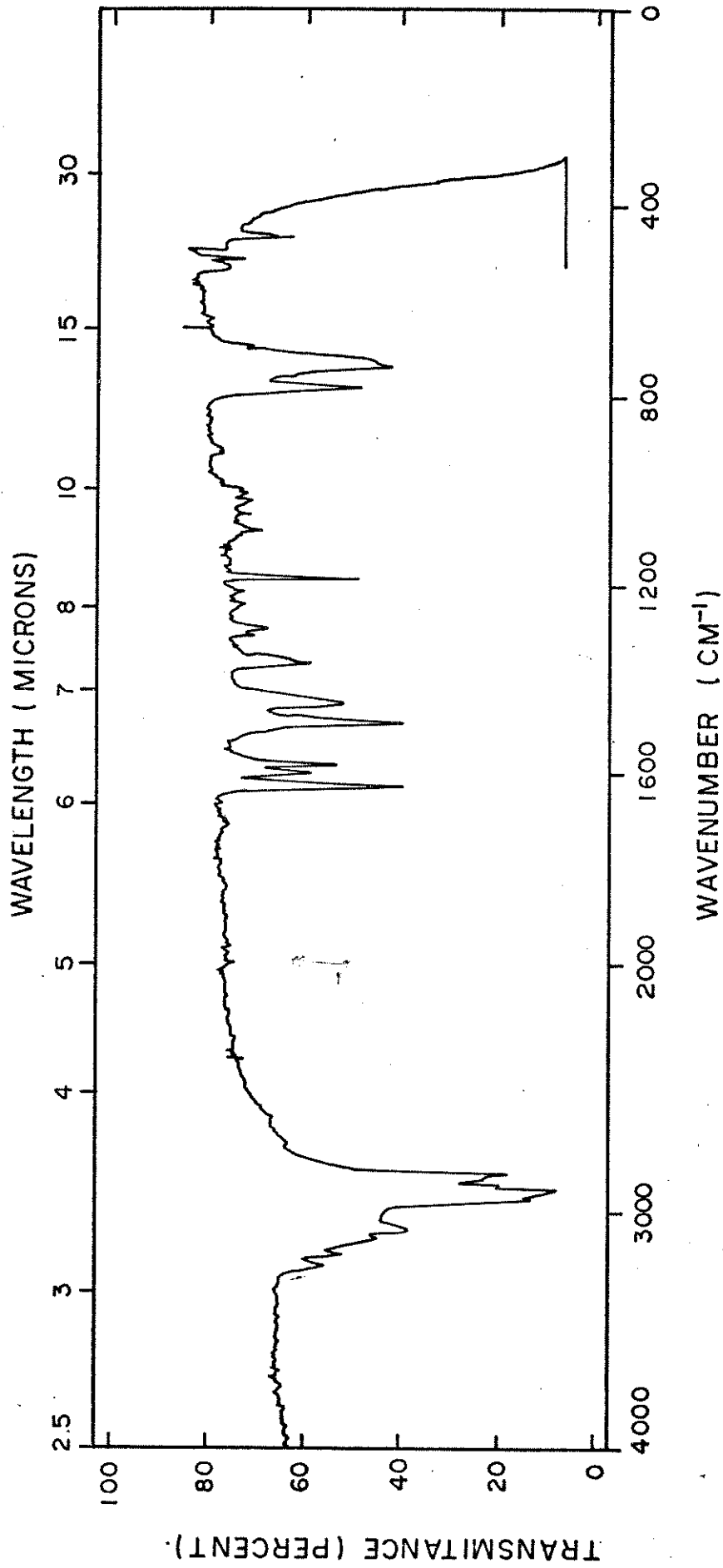


Figura 18. Espectro infravermelho do aduto $\text{AsCl}_3 \cdot \gamma\text{-pyco}$

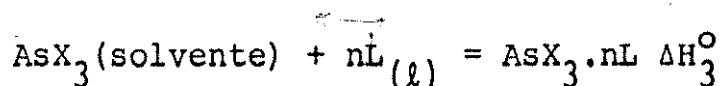
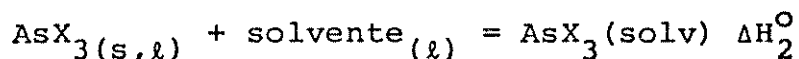
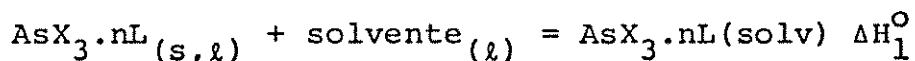
giões de maior frequência, com exceção de ν_{11} que sofre um deslocamento fraco para menores frequências.

A Figura 18 apresenta o espectro na região do infravermelho do aduto $\text{AsCl}_3 \cdot \gamma\text{-pyco}$

5. PARÂMETROS TERMOQUÍMICOS

5.1 Variação da entalpia padrão de dissolução

A entalpia padrão de dissolução ($\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}$) é definida como a variação de entalpia produzida pela dissolução de um dado soluto num solvente à pressão de 101,325 KPa (P°) e à temperatura de 298,15 K (T°). Este parâmetro foi obtido para os seguintes processos:



$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}$ é o valor médio de várias observações e é obtido pelo método dos mínimos quadrados, aplicado à equação:

$$Y = m X$$

onde Y = calor observado, X = números de moles de substância e m = coeficiente angular.

O coeficiente angular representa o valor médio para um conjunto de n medidas. O desvio padrão da média (S_m) pode ser calculado pelas equações⁷⁹:

$$m = \frac{\sum X_i Y_i}{\sum X_i^2}$$

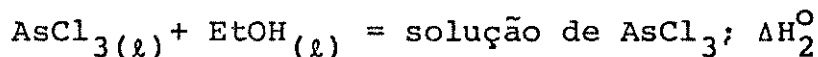
$$|S_m|^2 = \frac{1}{\sum X_i^2} \times \frac{d_i^2}{(N-1)}$$

$$d_i = Y_i - mX_i$$

Nestes cálculos utilizamos uma calculadora programável Hewlett-Packard modelo 9820A.

Os resultados para a dissolução do AsCl_3 em etanol, encontram-se na Tabela 6 e Figura 19. As variações de entalpia padrão de dissolução obtidas por calorimetria de solução, são mostradas na Tabela 7.

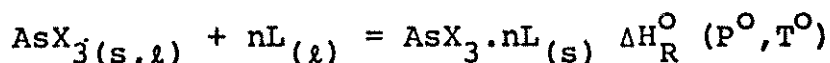
Tabela 6. Variação de entalpia padrão do processo:



AsCl_3 (mg)	$n \times 10^{-3}$ (mol)	Q_{obs} (Joules)
63,72	0,3515	- 45,67
84,87	0,4682	- 61,86
95,40	0,5263	- 69,48
156,35	0,8625	-113,93

5.2 Variação de entálpia padrão de reação ácido-base

É a variação de entalpia produzida pela interação dos ácidos com as bases de Lewis nas condições padrão (P° e T°):



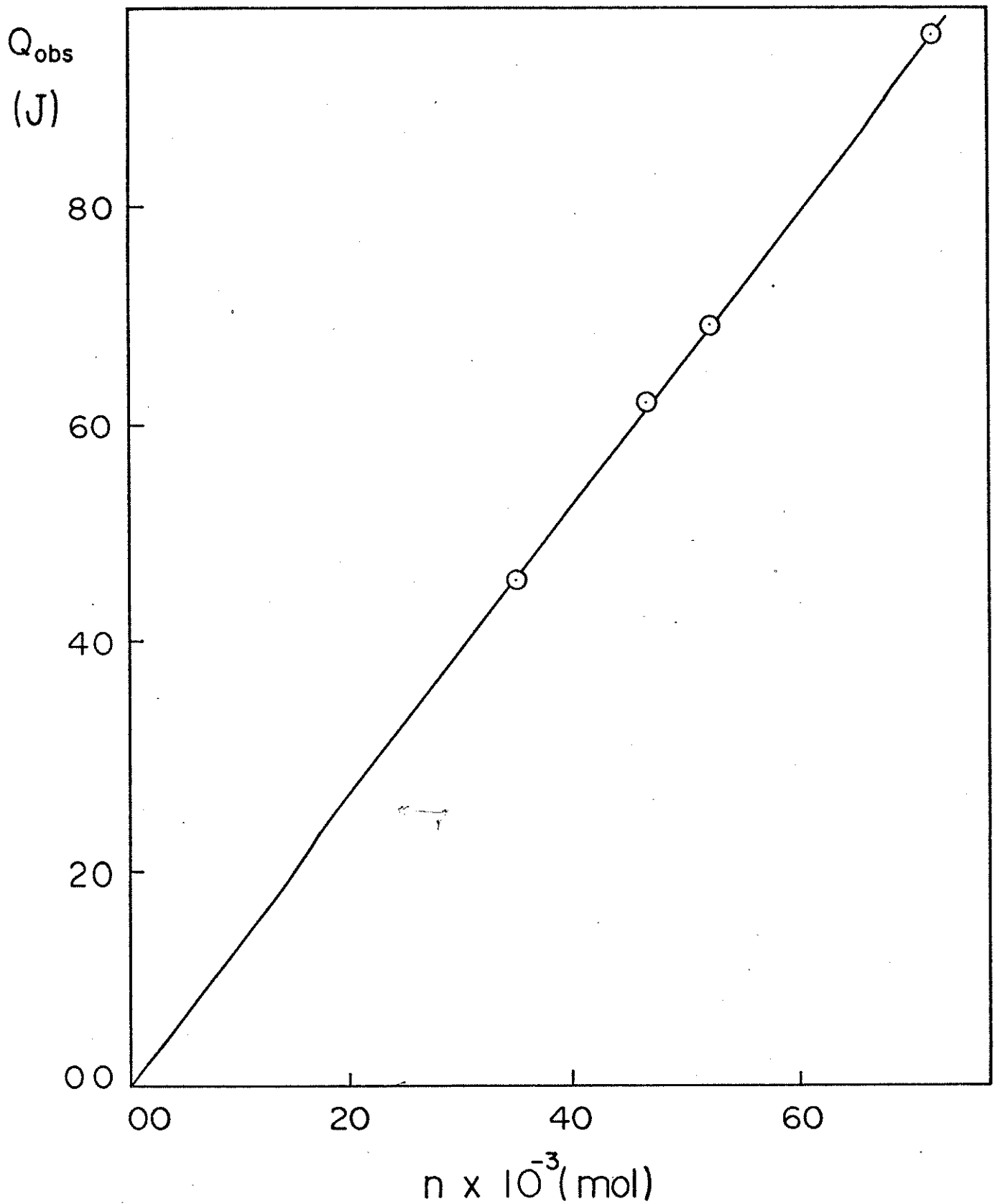
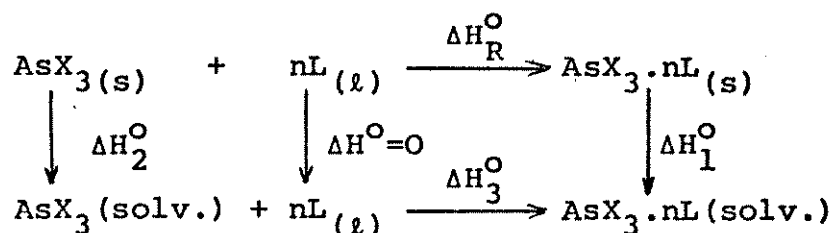


Figura 19. Gráfico da variação de calor observado vs número de moles de AsCl₃ dissolvidos em EtOH

Tabela 7. Variação de entalpia padrão de dissolução obtida por calorimetria de solução

		$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}$ (KJ/mol)
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{PY} (\text{s}) + \text{EtOH} (\ell)$	$= \text{AsCl}_3 \cdot \text{py} (\text{EtOH})$	$\Delta H_1^{\circ} = - 32,40 \pm 0,21$
$\text{AsBr}_3 \cdot 1,5\text{py} (\text{s}) + \text{EtOH} (\ell)$	$= \text{AsBr}_3 \cdot 1,5\text{py} (\text{EtOH})$	$\Delta H_1^{\circ} = - 9,61 \pm 0,27$
$\text{AsI}_3 \cdot 2\text{py} (\text{s}) + \text{EtOH} (\ell)$	$= \text{AsI}_3 \cdot 2\text{py} (\text{EtOH})$	$\Delta H_1^{\circ} = 40,11 \pm 0,08$
$\text{AsCl}_3 \cdot \beta\text{-pyco} (\text{s}) + \text{EtOH} (\ell)$	$= \text{AsCl}_3 \cdot \beta\text{-pyco} (\text{EtOH})$	$\Delta H_1^{\circ} = - 27,80 \pm 0,67$
$\text{AsBr}_3 \cdot 3\beta\text{-pyco} (\text{s}) + \text{EtOH} (\ell)$	$= \text{AsBr}_3 \cdot 3\beta\text{-pyco} (\text{EtOH})$	$\Delta H_1^{\circ} = 65,02 \pm 0,41$
$\text{AsI}_3 \cdot \beta\text{-pyco} (\text{s}) + \text{DEA} (\ell)$	$= \text{AsI}_3 \cdot \beta\text{-pyco} (\text{DEA})$	$\Delta H_1^{\circ} = - 84,58 \pm 0,66$
$\text{AsCl}_3 \cdot \gamma\text{-pyco} (\text{s}) + \text{EtOH} (\ell)$	$= \text{AsCl}_3 \cdot \gamma\text{-pyco} (\text{EtOH})$	$\Delta H_1^{\circ} = - 32,21 \pm 0,72$
$\text{AsBr}_3 \cdot 2\gamma\text{-pyco} (\text{s}) + \text{EtOH} (\ell)$	$= \text{AsBr}_3 \cdot 2\gamma\text{-pyco} (\text{EtOH})$	$\Delta H_1^{\circ} = 28,19 \pm 0,42$
$\text{AsI}_3 \cdot \gamma\text{-pyco} (\text{s}) + \text{DEA} (\ell)$	$= \text{AsI}_3 \cdot \gamma\text{-pyco} (\text{DEA})$	$\Delta H_1^{\circ} = - 73,32 \pm 0,97$
$\text{AsCl}_3 (\ell) + \text{EtOH} (\ell)$	$= \text{AsCl}_3 (\text{EtOH})$	$\Delta H_2^{\circ} = -131,89 \pm 0,31$
$\text{AsBr}_3 (\text{s}) + \text{EtOH} (\ell)$	$= \text{AsBr}_3 (\text{EtOH})$	$\Delta H_2^{\circ} = - 85,07 \pm 0,36$
$\text{AsI}_3 (\text{s}) + \text{EtOH} (\ell)$	$= \text{AsI}_3 (\text{EtOH})$	$\Delta H_2^{\circ} = - 49,98 \pm 0,34$
$\text{AsI}_3 (\text{s}) + \text{DEA} (\ell)$	$= \text{AsI}_3 (\text{DEA})$	$\Delta H_2^{\circ} = -135,51 \pm 0,57$
$\text{AsCl}_3 (\text{EtOH}) + \text{py} (\ell)$	$= \text{AsCl}_3 \cdot \text{py} (\text{EtOH})$	$\Delta H_3^{\circ} = - 10,64 \pm 0,09$
$\text{AsBr}_3 (\text{EtOH}) + 1,5\text{py} (\ell)$	$= \text{AsBr}_3 \cdot 1,5\text{py} (\text{EtOH})$	$\Delta H_3^{\circ} = - 15,65 \pm 0,31$
$\text{AsI}_3 (\text{EtOH}) + 2\text{py} (\ell)$	$= \text{AsI}_3 \cdot 2\text{py} (\text{EtOH})$	$\Delta H_3^{\circ} = - 16,93 \pm 0,39$
$\text{AsCl}_3 (\text{EtOH}) + \beta\text{-pyco} (\ell)$	$= \text{AsCl}_3 \cdot \beta\text{-pyco} (\text{EtOH})$	$\Delta H_3^{\circ} = - 16,49 \pm 0,09$
$\text{AsBr}_3 (\text{EtOH}) + 3\beta\text{-pyco} (\ell)$	$= \text{AsBr}_3 \cdot 3\beta\text{-pyco} (\text{EtOH})$	$\Delta H_3^{\circ} = - 66,52 \pm 0,88$
$\text{AsI}_3 (\text{DEA}) + \beta\text{-pyco} (\ell)$	$= \text{AsI}_3 \cdot \beta\text{-pyco} (\text{DEA})$	$\Delta H_3^{\circ} = - 9,08 \pm 0,30$
$\text{AsCl}_3 (\text{EtOH}) + \gamma\text{-pyco} (\ell)$	$= \text{AsCl}_3 \cdot \gamma\text{-pyco} (\text{EtOH})$	$\Delta H_3^{\circ} = - 20,55 \pm 0,44$
$\text{AsBr}_3 (\text{EtOH}) + 2\gamma\text{-pyco} (\ell)$	$= \text{AsBr}_3 \cdot 2\gamma\text{-pyco} (\text{EtOH})$	$\Delta H_3^{\circ} = - 31,32 \pm 0,20$
$\text{AsI}_3 (\text{DEA}) + \gamma\text{-pyco} (\ell)$	$= \text{AsI}_3 \cdot \gamma\text{-pyco} (\text{DEA})$	$\Delta H_3^{\circ} = - 10,35 \pm 0,12$

A determinação da variação de entalpia padrão de reação ácido-base foi feita a partir da variação de entalpia padrão de dissolução dos sais, ligantes e adutos, mediante o seguinte ciclo termodinâmico:



Aplicando a Lei de Hess, obtemos a seguinte equação:

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ - \Delta H_1^\circ$$

A natureza do solvente não influi sobre os resultados, desde que o mesmo seja mantido nas diversas etapas do ciclo⁸⁰⁻⁸⁴.

Os valores de ΔH_R° com seus respectivos desvios, são mostrados na Tabela 8. No cálculo de ΔH_R° , os desvios de ΔH_1° , ΔH_2° e ΔH_3° são combinados através da expressão⁸⁵,

$$|\Delta(\Delta H_R^\circ)|^2 = |\Delta(\Delta H_2^\circ)|^2 + |\Delta(\Delta H_3^\circ)|^2 + |\Delta(\Delta H_1^\circ)|^2$$

As entalpias padrão de reação ácido-base podem ser usadas ainda para estabelecer a acidez relativa dos receptores e a basicidade relativa dos doadores (ligantes). A acidez relativa dos receptores é obtida comparando-se os valores de ΔH_R° dentro de uma série de adutos da mesma estequiometria, onde apenas os receptores variam. Para obter-se a basicidade relativa dos doadores, a comparação é feita dentro de uma série de adutos onde os doadores são diferentes.

Comparando os dados da Tabela 8, observamos a ordem de acidez $\text{AsCl}_3 > \text{AsI}_3$.

Com relação à basicidade relativa, encontramos $\gamma \geq \beta\text{-pyco} > \text{py}$.

Tabela 8. Variação de entalpia padrão de reação ácido-base dos adutos $\text{AsX}_3 \cdot n\text{L}$

Aduto	ΔH_R° (KJ/mol)
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{py} (\text{s})$	$-110,13 \pm 0,38$
$\text{AsBr}_3 \cdot 1,5\text{py} (\text{s})$	$-91,11 \pm 0,55$
$\text{AsI}_3 \cdot 2\text{py} (\text{s})$	$-107,02 \pm 0,52$
$\text{AsCl}_3 \cdot \beta\text{-pyco}$	$-120,58 \pm 0,74$
$\text{AsBr}_3 \cdot 3\beta\text{-pyco}$	$-46,47 \pm 1,05$
$\text{AsI}_3 \cdot \beta\text{-pyco}$	$-60,01 \pm 0,92$
$\text{AsCl}_3 \cdot \gamma\text{-pyco}$	$-120,23 \pm 0,90$
$\text{AsBr}_3 \cdot 2\gamma\text{-pyco}$	$-144,58 \pm 0,59$
$\text{AsI}_3 \cdot \gamma\text{-pyco}$	$-72,54 \pm 1,49$

5.3 Variação de entalpia padrão de formação dos adutos

A partir da variação de entalpia padrão de reação ácido-base, é possível calcular a variação de entalpia padrão de formação de cada aduto:

$$\text{AsX}_3(\text{s}, \ell) + n\text{L}(\ell) = \text{AsX}_3 \cdot n\text{L}(\text{s}) \quad \Delta H_R^\circ$$

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{AsX}_3 \cdot n\text{L}(\text{s})) - (\Delta H_f^\circ(\text{AsX}_3) + n \Delta H_f^\circ(\text{L}))$$

As variações de entalpia padrão de formação dos trihaletos de arsênio e dos ligantes, encontram-se tabuladas na literatura^{86,87}.

Na Tabela 9 são apresentadas as variações de entalpia padrão de formação dos trihaletos de arsênio e dos ligantes. A Tabela 10 apresenta a variação de entalpia padrão de formação calculada para os adutos.

Tabela 9. Variação de entalpia padrão de formação dos trihaletos de arsênio e dos ligantes

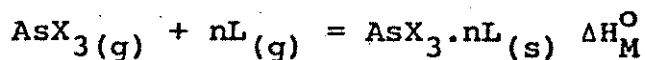
Substância	ΔH_f° (KJ/mol)	Referência
AsCl ₃ (l)	-305,0	86
AsBr ₃ (s)	-197,5	86
AsI ₃ (s)	- 58,2	86
PY (l)	101,2±0,7	87
β-pyco (l)	61,9±0,5	87
γ-pyco (l)	58,5±1,1	87

Tabela 10. Variação de entalpia padrão de formação dos adutos AsX₃.nL

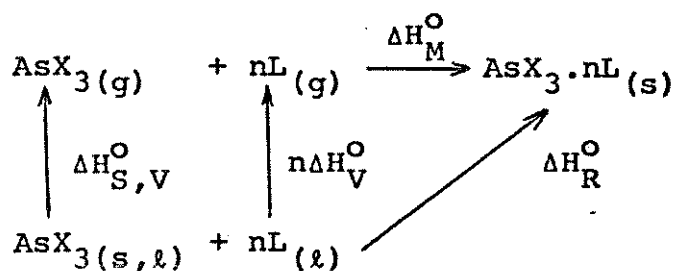
Aduto	ΔH_f° (KJ/mol)
AsCl ₃ .py	-313,9
AsBr ₃ .1,5py	-136,8
AsI ₃ .2py	37,2
AsCl ₃ .β-pyco	-363,7
AsBr ₃ .3β-pyco	- 75,0
AsI ₃ .β-pyco	- 56,3
AsCl ₃ .γ-pyco	-366,7
AsBr ₃ .2γ-pyco	-225,1
AsI ₃ .γ-pyco	- 72,2

5.4 Variação de entalpia padrão reticular dos adutos

Para o processo de formação dos adutos a partir dos reagentes no estado gasoso, define-se a variação de entalpia padrão reticular dos adutos (ΔH_M°) como:



Para sua determinação usamos o seguinte ciclo termodinâmico:



Aplicando a Lei de Hess temos:

$$\Delta H_M^{\circ} = \Delta H_R^{\circ} - \Delta H_{S,V}^{\circ} - n\Delta H_V^{\circ}$$

onde $\Delta H_{S,V}^{\circ}$ é a variação de entalpia padrão de sublimação ou vaporização do trihaletto de arsênio e ΔH_V° é a variação de entalpia padrão de vaporização dos ligantes.

A variação de entalpia padrão de sublimação ou vaporização dos trihaletos de arsênio bem como a variação de entalpia padrão de vaporização dos ligantes, encontram-se tabelados na Tabela 11^{86,87}. A variação de entalpia padrão reticular calculada para os adutos é apresentada na Tabela 12.

Tabela 11. Variação de entalpia padrão de sublimação e vaporização dos trihaletos de arsênio e dos ligantes

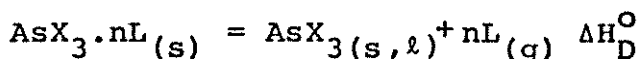
Substância	$\Delta H_{V,S}^{\circ}$ (KJ/mol)	Referência
AsCl ₃ (<i>l</i>)	46,4	86
AsBr ₃ (<i>s</i>)	67,8	86
AsI ₃ (<i>s</i>)	95,0	86
PY(<i>l</i>)	40,2	87
β -pyco(<i>l</i>)	44,4 \pm 0,0	87
γ -pyco(<i>l</i>)	45,3 \pm 0,4	87

Tabela 12. Variação de entalpia padrão reticular dos adutos AsX₃.nL

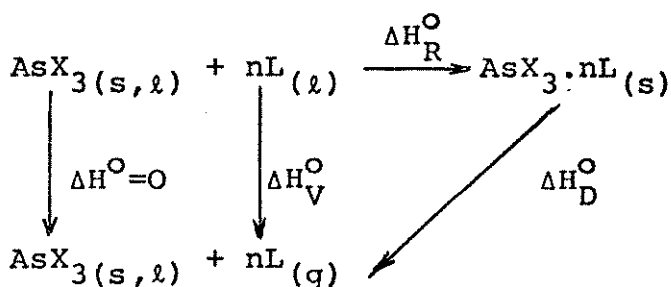
Aduto	ΔH_M° (KJ/mol)
AsCl ₃ py	-196,7
AsBr ₃ .1,5py	-219,2
AsI ₃ .2py	-282,4
AsCl ₃ . β -pyco	-211,4
AsBr ₃ .3 β -pyco	-247,5
AsI ₃ . β -pyco	-199,4
AsCl ₃ . γ -pyco	-211,9
AsBr ₃ .2 γ -pyco	-303,0
AsI ₃ . γ -pyco	-212,8

5.5 Variação de entalpia padrão de decomposição dos adutos

É definida como a variação de entalpia produzida pela decomposição dos adutos (sólidos) para gerar o trihaleto de arsênio (sólido ou líquido) e o ligante no estado gasoso:



Os valores de $\Delta H_{\text{D}}^{\circ}$ foram calculados através do seguinte ciclo termodinâmico: (onde $\Delta H_{\text{D}}^{\circ} = -\Delta H_{\text{R}}^{\circ} + \Delta H_{\text{V}}^{\circ}$)



sendo $\Delta H_{\text{V}}^{\circ}$ a variação de entalpia padrão de vaporização dos ligantes. A Tabela 13 apresenta as variações de entalpia padrão de decomposição dos adutos.

Tabela 13. Variação de entalpia padrão de decomposição dos adutos $\text{AsX}_3 \cdot n\text{L}$

Aduto	$\Delta H_{\text{D}}^{\circ}$ (KJ/mol)
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{py}$	$15,03 \pm 0,6$
$\text{AsBr}_3 \cdot 1,5\text{py}$	$151,4 \pm 0,9$
$\text{AsI}_3 \cdot 2\text{py}$	$187,4 \pm 0,8$
$\text{AsCl}_3 \cdot \beta\text{-pyco}$	$165,0 \pm 1,1$
$\text{AsBr}_3 \cdot 3\beta\text{-pyco}$	$179,7 \pm 1,3$
$\text{AsI}_3 \cdot \beta\text{-pyco}$	$104,4 \pm 1,5$
$\text{AsCl}_3 \cdot \gamma\text{-pyco}$	$165,5 \pm 1,5$
$\text{AsBr}_3 \cdot 2\gamma\text{-pyco}$	$235,2 \pm 1,1$
$\text{AsI}_3 \cdot \gamma\text{-pyco}$	$117,8 \pm 1,7$

Vamos agora procurar estabelecer a ordem de estabilidade termodinâmica para os adutos, usando para isto os valores de ΔH_f° , ΔH_D° e ΔH_M° .

Para os adutos $\text{AsCl}_3 \cdot \text{py}$, $\text{AsCl}_3 \cdot \beta\text{-pyco}$ e $\text{AsCl}_3 \cdot \gamma\text{-pyco}$, temos os valores para a variação de entalpia padrão de formação -313,9, -363,7 e -366,7 KJ/mol. Podemos ver que suas estabilidades termodinâmicas obedecem a sequência $\text{AsCl}_3 \cdot \text{py} < \text{AsCl}_3 \cdot \beta\text{-pyco} < \text{AsCl}_3 \cdot \gamma\text{-pyco}$. Os dados da Tabela 10 mostram que, para os conjuntos constituídos por adutos em que apenas os ligantes diferem, a estabilidade termodinâmica varia na ordem: $\text{py} < \beta\text{-pyco} < \gamma\text{-pyco}$.

A variação de entalpia padrão de decomposição e a variação de entalpia reticular são bons parâmetros para expressar a estabilidade termodinâmica dos adutos. Os valores ΔH_D° podem ser obtidos experimentalmente por calorimetria exploratória diferencial⁸⁸ e por pressão de vapor⁸⁹. Porém, por calorimetria em solução, os resultados são mais precisos. Os valores de ΔH_D° são considerados como medida da força de ligação metal-ligante⁹⁰, embora possam ser influenciados por fatores ligados a rearranjos estruturais das espécies reagentes. O parâmetro ΔH_M° é obtido através de cálculos e, como é definido para os reagentes no estado gasoso, deve expressar com razoável correção a interação metal-ligante. Tomando estes parâmetros ΔH_D° e ΔH_M° (Tabelas 13 e 12), para os adutos de mesma estequiometria onde somente varia o ligante, a estabilidade termodinâmica segue a sequência: $\text{py} < \beta\text{-pyco} \leq \gamma\text{-pyco}$, e quando somente muda o haleto: $\text{AsI}_3 < \text{AsCl}_3$.

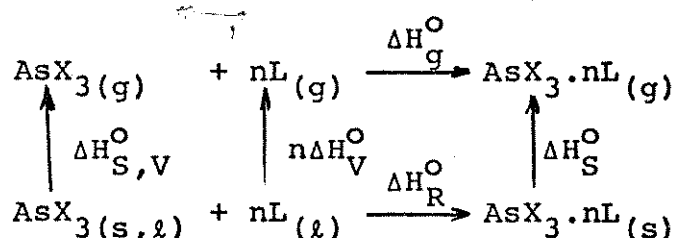
Todos os parâmetros termodinâmicos discutidos, incluem outros fatores, além da interação metal-ligante. Ormont⁹¹ considera ΔH_R° como sendo o parâmetro que melhor expressa a interação doador-aceptor. Determinação da entalpia envolvida apenas na interação ácido-base (sem outros fatores) teria sido feita se obtivéssemos a variação de entalpia padrão de reação, com reagentes e produtos no estado gasoso. Como não é possível determiná-la para os adutos estudados, podemos estimar seu valor como veremos a seguir.

5.6 Variação de entalpia padrão de reação em fase gasosa

Corresponde à variação de entalpia padrão do processo:



Pode ser calculado mediante o seguinte ciclo termodinâmico:



de onde obtemos:

$$\Delta H_g^\circ = \Delta H_R^\circ - \Delta H_{S,V}^\circ - n\Delta H_V^\circ + \Delta H_S^\circ$$

sendo $\Delta H_{S,V}^\circ$ a variação de entalpia padrão de sublimação ou vaporização do AsX_3 , ΔH_S° a variação de entalpia padrão de sublimação dos adutos e ΔH_V° a entalpia de vaporização dos ligantes.

Usando a aproximação de que a entalpia de sublimação dos adutos é igual a entalpia de vaporização de um mol de ligante^{80-84,92}, podemos obter os valores de variação de entalpia padrão de reação em fase gasosa, os quais são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Variação de entalpia padrão de reação em fase gasosa dos adutos $AsX_3.nL$

Aduto	ΔH_g° (KJ/mol)
$AsCl_3.py$	-156,6
$AsBr_3.1,5py$	-179,0
$AsI_3.2py$	-242,2
$AsCl_3.\beta-pyco$	-167,0
$AsBr_3.3\beta-pyco$	-203,1
$AsI_3.\beta-pyco$	-155,0
$AsCl_3.\gamma-pyco$	-166,6
$AsBr_3.2\gamma-pyco$	-257,7
$AsI_3.\gamma-pyco$	-167,6

5.7 Variação de entalpia padrão de ligação arsênio-nitrogênio

Considerando que a ligação doador-receptor seja feita apenas através do nitrogênio, podemos expressar a entalpia padrão de ligação arsênio-nitrogênio (ΔH_{As-N}°) pela equação:

$$\Delta H_{As-N}^{\circ} = \frac{-\Delta H_g^{\circ}}{n}$$

Os valores calculados para $\Delta H_{\text{As-N}}^{\circ}$ são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Variação de entalpia padrão de ligação arsênio-nitrogênio

Aduto	$\Delta H_{\text{As-N}}^{\circ}$ (KJ/mol)
AsCl ₃ .py	156,6
AsBr ₃ .1,5py	119,3
AsI ₃ .2py	121,1
AsCl ₃ .β-pyco	167,0
AsBr ₃ .3β-pyco	67,7
AsI ₃ .β-pyco	155,0
AsCl ₃ .γ-pyco	166,6
AsBr ₃ .2γ-pyco	128,8
AsI ₃ .γ-pyco	167,6

Existem boas concordâncias entre os valores de $\Delta H_{\text{As-N}}^{\circ}$ para os adutos onde apenas os ligantes são diferentes.

Em um conjunto de adutos, onde apenas os haletos são diferentes, temos a sequência de estabilidade relativa $\text{AsCl}_3 \geq \text{AsI}_3$, e para os adutos com diferentes ligantes $\text{py} < \beta\text{-pyco} < \gamma\text{-pyco}$.

6. CONCLUSÕES

As reações dos trihaletos de arsênio com piridina, β-picolina e γ-picolina, conduziram à formação de adutos

cujas análises elementares indicaram as seguintes fórmulas gerais: $\text{AsCl}_3 \cdot L$ (onde $L = \text{py}$, $\beta\text{-pyco}$ ou $\gamma\text{-pyco}$), $\text{AsBr}_3 \cdot nL$ (onde $n = 1,5$ para $L = \text{py}$; $n = 3$ para $L = \beta\text{-pyco}$ e $n = 2$ para $L = \gamma\text{-pyco}$) e $\text{AsI}_3 \cdot nL$ (onde $n = 2$ para $L = \text{py}$ e $n = 1$ para $L = \beta\text{-}$ ou $\gamma\text{-pyco}$).

As análises termogravimétricas, conjuntamente com os pontos de fusão obtidos, mostram que os adutos preparados se decompõem quando aquecidos e que somente os adutos $\text{AsI}_3 \cdot \beta\text{-pyco}$ e $\text{AsI}_3 \cdot \gamma\text{-pyco}$ talvez existam no estado líquido.

Através de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, verificamos a coordenação das bases aos trihaletos de arsênio pelo deslocamento das bandas dos ligantes coordenados em relação aos ligantes livres.

Os resultados obtidos através de medidas calorimétricas em solução, juntamente com dados existentes na literatura, possibilitam estabelecer diversos parâmetros termoquímicos dos adutos. Estes parâmetros indicam a força de interação arsênio-ligante, acidez ou basicidade relativas das espécies coordenantes e a estabilidade termoquímica dos compostos formados.

Usando os valores de ΔH_R° dos adutos, sugerimos que a acidez relativa dos trihaletos de arsênio obedece a sequência $\text{AsCl}_3 > \text{AsI}_3$, e que a basicidade relativa dos ligantes é $\gamma\text{-pyco} > \beta\text{-pyco} > \text{py}$.

Os valores de ΔH_R° em conjunto com dados da lite-

ratura permitem calcular os parâmetros ΔH_f° , ΔH_D° , ΔH_M° , ΔH_g° e ΔH_{As-N}° .

Os valores de ΔH_f° refletem melhor as entalpias padrão de formação dos trihaletos de arsênio e dos ligantes isolados, do que propriamente dos adutos. Os demais parâmetros termoquímicos (ΔH_D° a ΔH_{As-N}°) indicam que, para adutos semelhantes em que apenas os haletos são diferentes, a estabilidade termoquímica é $AsCl_3 > AsI_3$.

Nos adutos em que, numa mesma estequiometria os ligantes são diferentes, obtêm-se uma estabilidade termodinâmica: γ -pyco $>$ β -pyco $>$ py.

A Tabela 16 apresenta um resumo dos parâmetros termoquímicos dos adutos.

Tabela 16. Parâmetros termoquímicos dos adutos

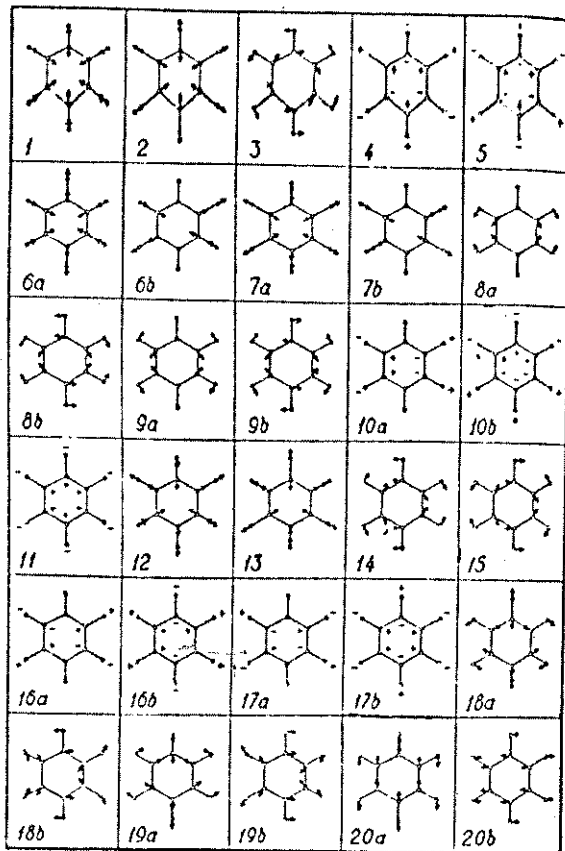
$AsX_3 \cdot nL$	ΔH_R° (*)	ΔH_D° (*)	ΔH_M° (*)	ΔH_{As-N}° (*)
$AsCl_3 \cdot py$	-110,13 \pm 0,38	15,03 \pm 0,6	-196,7	156,6
$AsCl_3 \cdot \beta$ -pyco	-120,58 \pm 0,74	165,0 \pm 1,1	-211,4	167,0
$AsCl_3 \cdot \gamma$ -pyco	-120,23 \pm 0,90	165,5 \pm 1,5	-211,9	166,6
$AsBr_3 \cdot 1,5py$	- 91,11 \pm 0,55	151,4 \pm 0,9	-219,2	119,3
$AsBr_3 \cdot 3\beta$ -pyco	- 46,47 \pm 1,05	179,7 \pm 1,3	-247,5	67,7
$AsBr_3 \cdot 2\gamma$ -pyco	-144,58 \pm 0,59	235,2 \pm 1,1	-303,0	128,8
$AsI_3 \cdot 2py$	-107,02 \pm 0,52	187,4 \pm 0,8	-282,4	121,1
$AsI_3 \cdot \beta$ -pyco	- 60,01 \pm 0,92	104,4 \pm 1,5	-199,4	155,0
$AsI_3 \cdot \gamma$ -pyco	- 72,54 \pm 1,49	117,8 \pm 1,7	-212,8	167,6

(*) = (KJ/mol)

É nossa intenção continuar os estudos termoquímicos de adutos formados entre trihaletos de arsênio com moléculas orgânicas neutras contendo outros átomos doadores. Estes dados permitiram uma sistematização e caracterização dos resultados termoquímicos e também, o conhecimento da energia envolvida na formação dos adutos.

A P Ê N D I C E

A. MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO DO BENZENO



CLASSES DE SIMETRIA PARA BENZENO, BENZENO MONOSUBSTITUÍDO E PIRIDINA

Benzeno		Benzeno monosubstituído		Piridina		
A_{1g} (-, -)	{ 1 2 }	→	A_1 (R, IR)	1	A_1 (R, IR)	1
B_{1u} (-, -)	{ 12 13 }			2		2
E_{g+} (R, -)	{ 6 7 8 9 }	→	B_1 (R, IR)	6a	B_1 (R, IR)	6a
E_{u-} (-, IR)	{ 18 19 20 T_x, T_y }			7a		-
B_{2u} (-, -)	{ 14 15 }	→	A_2 (R, -)	8a	A_2 (R, -)	8a
A_{2g} (-, -)	{ 3 R_z }			9a → A_1		9a
B_{2g} (-, -)	{ 4 5 }	→	A_1 (R, IR)	12	A_1 (R, IR)	12
A_{2u} (-, IR)	{ 11 T_z }			13		13
E_{u+} (-, -)	{ 16 17 }	→	B_1 (R, IR)	18a	B_1 (R, IR)	18a
E_{g-} (R, -)	{ 10 R_x, R_y }			19a		19a
				20a		20a
				T_z		T_z
				3		3
				6b		6b
				7b		7b
				8b		8b
				9b		-
				14 → B_1	B_1	14
				15	(R, IR)	15
				18b		18b
				19b		19b
				20b		20b
				T_x		T_x
				R_y		R_y
				4		4
				5		5
				10b		10b
				11 → B_2	B_2	11
				16b	(R, IR)	16b
				17b		-
				T_y		T_y
				R_x		R_x
				10a		10a
				16a → A_2	A_2	16a
				17a	$(R, -)$	17a
				R_z		R_z

C. RESULTADOS DAS MEDIDAS CALORIMÉTRICAS EM SOLUÇÃO

Tabela 18. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsCl}_3 \cdot \text{py}_{(s)} + \text{EtOH}_{(l)} = \text{AsCl}_3 \cdot \text{py}(\text{EtOH})$
 ΔH_1°

m (mg)	$n \times 10^{-3}$ (mol)	Q_{obs} (Joules)
26,54	0,1019	-3,445
40,85	0,1569	-5,077
42,87	0,1646	-5,304
66,15	0,2540	-8,195

$\Delta H_1^\circ = - 32,40 \pm 0,21 \text{ KJ/mol}$

Tabela 19. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsCl}_3(l) + \text{EtOH}_{(l)} = \text{AsCl}_3(\text{EtOH})$ ΔH_2°

m (mg)	$n \times 10^{-3}$ (mol)	Q_{obs} (Joules)
63,72	0,3515	- 45,67
84,87	0,4682	- 61,86
95,40	0,5263	- 69,48
156,35	0,8625	-113,93

$\Delta H_2^\circ = - 131,89 \pm 0,31 \text{ KJ/mol}$

Tabela 20. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsCl}_3(\text{EtOH}) + \text{py}_{(l)} = (\text{AsCl}_3 + \text{py})_{(\text{EtOH})}$ ΔH_3°

m(mg)	$n \times 10^{-3}$ (mol)	Q_{obs} (Joules)
26,90	0,3401	-3,464
27,85	0,3521	-3,571
37,89	0,4790	-5,001
38,54	0,4871	-5,292
41,85	0,5289	-5,662
71,41	0,9028	-9,709

$\Delta H_3^{\circ} = - 10,64 \pm 0,09 \text{ KJ/mol}$

Tabela 21. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3 \cdot 1,5\text{py}_{(s)} + \text{EtOH}_{(l)} = \text{AsBr}_3 \cdot 1,5\text{py}_{(\text{EtOH})}$ ΔH_1°

m(mg)	$n \times 10^{-3}$ (mol)	Q_{obs} (Joules)
4,82	0,01112	-0,1140
6,17	0,01424	-0,1469
11,39	0,02629	-0,2441

$\Delta H_1^{\circ} = - 9,61 \pm 0,27 \text{ KJ/mol}$

Tabela 22. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3(\text{s}) + \text{EtOH}(\text{l}) = \text{AsBr}_3(\text{EtOH}) \Delta\text{H}_2^\circ$

m (mg)	$n \times 10^{-3}$ (mol)	Q_{obs} (Joules)
18,37	0,05838	- 4,968
37,30	0,1185	- 9,868
46,61	0,1481	-13,11
59,45	0,1889	-15,98
83,22	0,2645	-22,30
120,27	0,3822	-32,68
123,65	0,3930	-33,33

$\Delta\text{H}_2^\circ = - 85,07 \pm 0,36 \text{ KJ/mol}$

Tabela 23. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3(\text{EtOH}) + 1,5\text{py} = (\text{AsBr}_3 + 1,5\text{py})(\text{EtOH}) \Delta\text{H}_3^\circ$

m (mg)	$n \times 10^{-3}$ (mol)	Q_{obs} (Joules)
13,97	0,1766	-2,015
14,06	0,1778	-1,674
20,15	0,2547	-2,449
31,38	0,3968	-4,050
46,63	0,5895	-6,304

$\Delta\text{H}_3^\circ = - 15,65 \pm 0,31 \text{ KJ/mol}$

Tabela 24. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsI}_3 \cdot 2\text{py}(\text{s}) + \text{EtOH}(\ell) = \text{AsI}_3 \cdot 2\text{py}(\text{EtOH})$
 ΔH_1°

m (mg)	$n \times 10^{-3}$ (mol)	Q_{obs} (Joules)
8,50	0,01385	0,5525
8,94	0,01456	0,5862
10,13	0,01650	0,6626
$\Delta H_1^\circ = 40,11 \pm 0,08 \text{ KJ/mol}$		

Tabela 25. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsI}_3(\text{s}) + \text{EtOH}(\ell) = \text{AsI}_3(\text{EtOH})$ ΔH_2°

m (mg)	$n \times 10^{-3}$ (mol)	Q_{obs} (Joules)
16,10	0,03534	-1,7381
20,40	0,04477	-2,2695
21,64	0,04749	-2,3648
$\Delta H_2^\circ = -49,98 \pm 0,34 \text{ KJ/mol}$		

Tabela 26. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsI}_3(\text{EtOH}) + 2\text{py}(\ell) = (\text{AsI}_3 + 2\text{py})(\text{EtOH})$
 ΔH_3°

m (mg)	$n \times 10^{-3}$ (mol)	Q_{obs} (Joules)
7,48	0,09456	-0,7423
8,89	0,1124	-0,9251
14,25	0,1801	-1,5722
$\Delta H_3^\circ = -16,93 \pm 0,39 \text{ KJ/mol}$		

Tabela 27. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsCl}_3 \cdot \beta\text{-pyco}_{(s)} + \text{EtOH}_{(l)} = (\text{AsCl}_3 + \beta\text{-pyco}) (\text{EtOH}) \Delta H_1^{\circ}$

m (mg)	$n \times 10^{-3}$ (mol)	Q_{obs} (Joules)
3,79	0,01381	-0,4218
10,95	0,03990	-1,0963
15,51	0,05652	-1,5530
$\Delta H_1^{\circ} = - 27,80 \pm 0,67 \text{ KJ/mol}$		

Tabela 28. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsCl}_3 (\text{EtOH}) + \beta\text{-pyco}_{(l)} = (\text{AsCl}_3 + \beta\text{-pyco}) (\text{EtOH}) \Delta H_3^{\circ}$

m (mg)	$n \times 10^{-3}$ (mol)	Q_{obs} (Joules)
8,27	0,08876	-1,4086
39,86	0,4280	-7,0690
49,25	0,5288	-8,7344
$\Delta H_3^{\circ} = - 16,49 \pm 0,09 \text{ KJ/mol}$		

Tabela 29. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3 \cdot 3\beta\text{-pyco}_{(s)} + \text{EtOH}_{(l)} = (\text{AsBr}_3 + 3\beta\text{-pyco}) (\text{EtOH}) \Delta H_1^{\circ}$

m (mg)	$n \times 10^{-3}$ (mol)	Q_{obs} (Joules)
3,12	0,005252	0,3496
11,79	0,01985	1,2883
13,11	0,02207	1,4323
$\Delta H_1^{\circ} = 65,02 \pm 0,41 \text{ KJ/mol}$		

Tabela 30. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3(\text{EtOH}) + 3\beta\text{-pyco}_{(l)} = (\text{AsBr}_3 + 3\beta\text{-pyco})(\text{EtOH})$ ΔH_3^0

m (mg)	$n \times 10^{-3}$ (mol)	Q_{obs} (Joules)
77,88	0,8363	-18,1148
88,09	0,9459	-21,5325
111,57	1,1980	-26,4187

$$\Delta H_3^0 = - 66,52 \pm 0,88 \text{ KJ/mol}$$

Tabela 31. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsI}_3 \cdot \beta\text{-pyco}_{(s)} + \text{DEA}_{(aq)} = (\text{AsI}_3 + \beta\text{-pyco})(\text{DEA})$ ΔH_1^0

m (mg)	$n \times 10^{-3}$ (mol)	Q_{obs} (Joules)
15,96	0,02908	-2,4217
18,10	0,03298	-2,9052
22,32	0,04067	-3,4674

$$\Delta H_1^0 = - 84,58 \pm 0,66 \text{ KJ/mol}$$

Tabela 32. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsI}_3(\text{s}) + \text{DEA}(\text{aq}) = \text{AsI}_3(\text{DEA}) \Delta H_2^\circ$

m (mg)	$n \times 10^{-3}$ (mol)	Q_{obs} (Joules)
14,46	0,03174	- 4,3648
33,05	0,07254	-10,0693
54,73	0,1201	-16,4143
81,87	0,1797	-24,4661
98,80	0,2168	-29,1202

$\Delta H_2^\circ = - 135,51 \pm 0,57 \text{ KJ/mol}$

Tabela 33. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsI}_3(\text{DEA}) + \beta\text{-pyco}(\text{l}) = (\text{AsI}_3 + \beta\text{-pyco}(\text{DEA})) \Delta H_3^\circ$

m (mg)	$n \times 10^{-3}$ (mol)	Q_{obs} (Joules)
9,23	0,09916	-0,9638
11,18	0,1201	-0,9884
16,74	0,1797	-1,6661

$\Delta H_3^\circ = - 9,08 \pm 0,30 \text{ KJ/mol}$

Tabela 34. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsCl}_3 \cdot \gamma\text{-pyco}_{(s)} + \text{EtOH}_{(l)} = (\text{AsCl}_3 + \gamma\text{-pyco})_{(\text{EtOH})} \Delta H_1^0$

m (mg)	$n \times 10^{-3}$ (mol)	Q_{obs} (Joules)
7,43	0,02708	-0,9223
8,61	0,03138	-0,9681
8,77	0,03196	-1,0286

$$\Delta H_1^0 = - 32,21 \pm 0,72 \text{ KJ/mol}$$

Tabela 35. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsCl}_3(\text{EtOH}) + \gamma\text{-pyco}_{(l)} = (\text{AsCl}_3 + \gamma\text{-pyco})_{(\text{EtOH})} \Delta H_3^0$

m (mg)	$n \times 10^{-3}$ (mol)	Q_{obs} (Joules)
20,17	0,2166	-4,1446
33,18	0,3563	-7,3220
45,85	0,4923	-10,2517

$$\Delta H_3^0 = - 20,55 \pm 0,44 \text{ KJ/mol}$$

Tabela 36. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3 \cdot 2\gamma\text{-pyco}_{(s)} + \text{EtOH}_{(l)} = (\text{AsBr}_3 + 2\gamma\text{-pyco})_{(l)}$ ΔH_1°

m (mg)	$n \times 10^{-3}$ (mol)	Q_{obs} (Joules)
5,80	0,01158	0,3082
7,57	0,01511	0,4396
12,53	0,02501	0,7053

$$\Delta H_1^{\circ} = 28,19 \pm 0,42 \text{ KJ/mol}$$

Tabela 37. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3(\text{EtOH}) + 2\gamma\text{-pyco}_{(l)} = (\text{AsBr}_3 + 2\gamma\text{-pyco})_{(l)}$ ΔH_3°

m (mg)	$n \times 10^{-3}$ (mol)	Q_{obs} (Joules)
14,64	0,1572	-2,4815
20,59	0,2211	-3,3492
30,21	0,3244	-4,8278
62,65	0,6727	-1,0519
98,20	1,0544	-1,6622

$$\Delta H_3^{\circ} = -31,32 \pm 0,20 \text{ KJ/mol}$$

Tabela 38. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsI}_3 \cdot \gamma\text{-pyco}_{(s)} + \text{DEA}_{(aq)} = (\text{AsI}_3 + \gamma\text{-pyco}) (\text{DEA})$ ΔH_1°

m (mg)	$n \times 10^{-3}$ (mol)	Q_{obs} (Joules)
16,34	0,02978	-2,1496
19,91	0,03628	-2,6880
21,86	0,03983	-2,9514

$$\Delta H_1^{\circ} = - 73,32 \pm 0,97 \text{ KJ/mol}$$

Tabela 39. Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsI}_3 (\text{DEA}) + \gamma\text{-pyco}_{(s)} = (\text{AsI}_3 + \gamma\text{-pyco}) (\text{DEA})$ ΔH_3°

m (mg)	$n \times 10^{-3}$ (mol)	Q_{obs} (Joules)
2,66	0,02856	-0,2580
20,19	0,2168	-2,2492
27,17	0,2917	-3,0267

$$\Delta H_3^{\circ} = - 10,35 \pm 0,12 \text{ KJ/mol}$$

BIBLIOGRAFIA

1. R.R. Holmes e E.F. Bertrant, J. Am. Chem. Soc. 80, 2980 (1958).
2. I. Lindqvist, "Inorganic adduct molecules of oxo-compounds", Berlin, Springer Verlag, 1963, p. 71.
3. R. Hulme e J. Scruton, J. Chem. Soc. A, 2448 (1968).
4. M.J. Deveney e M. Webster, J. Chem. Soc. A, 1643 (1970).
5. M. Webster e S. Keats, J. Chem. Soc. A, 836 (1971).
6. P.H. Javora, R.A. Zingaro e E.A. Meyers, Cryst. Struct. Commun 4, 61 (1975).
7. R.T.C. Loh e W.M. Dehn, J. Am. Chem. Soc., 48, 2956 (1926).
8. P.H. Javora, E.A. Meyers e R.A. Zingaro, Inorg. Chem. 15, 2525 (1976).
9. O. Dafert, Monatsh 40, 313 (1919). Chem. Abstr. 14, 1312⁹ (1920).
10. G.J. Burrows e E.E. Turner, J. Chem. Soc. 119, 1448 (1921).
11. O.A. Dafert e Z.A. Melinski, Ber. 59B, 788 (1926).
12. R.T.C. Loh e W.M. Dehn, J. Am. Chem. Soc. 48, 2956 (1926).

13. F. Oberhauser, Ber. 60B, 1434 (1927).
14. C.S. Gibson, J.D.A. Johnson e D.C. Vining, J. Chem. Soc. 1710 (1930).
15. W.B. Shirey, J. Am. Chem. Soc. 52, 1720 (1930).
16. B.P. Kondratenko, J. Gen. Chem. (USSR) 4, 246 (1934).
Chem. Abstr. 29, 6857⁶ (1935).
17. E. Montignie, Bull. Soc. Chim. 5 (2) 1365 (1935).
18. V.S. Finkel'Shtein, ac. Physicochim. URSS 3, 541 (1935).
Chem. Abstr. 30, 4071⁸ (1936).
19. N.A. Pushin e K.S. Hrustanovic, Ber. 71B, 798 (1938).
20. P.P. Popov, J. Gen. Chem. (URSS) 9, 1265 (1939).
21. L. Kolditz, Z. Anorg. U. Allgen. Chem. 289, 118 (1957).
22. J. Lewis e D.B. Sowerby, J. Chem. Soc. A, 1617 (1957).
23. I. Lindqvist e G. Olofsson, Acta Chem. Scand. 13, 1753 (1959).
24. R. Olszen e S. Siekierski, Acta Chem. Scand. 13, 1753 (1959).
25. M. Zackrisson e K.I. Alden, Acta Chem. Scand. 14, 994 (1960).
26. R. Olszen e S. Siekierski, J. inorg. nucl. Chem. 28, (9) 1991 (1966).
27. R.C. Paul, R. Kaushal, K.S. Dhindsa, S.S. Pahl e S.C. Ahluwalia, J. Indian Chem. Soc. 44 (11), 964 (1967).

- Chem. Abstr. 68, 54109q (1968).
28. J.E. D. Daves e D.A. Long, J. Chem. Soc. A 1757 (1968).
29. T.M. Loher e R.A. Plane, Inorg. Chem. 8 (1), 73 (1969).
30. R.C. Paul, R. Kaushal e S.S. Pahil, J. Indian Chem. Soc. 46 (1), 26 (1969).
31. R.C. Paul, S.K. Rehani, S.S. Pahil e S.C. Ahluwalia, Indian J. Chem. 7 (7), 712 (1969).
32. N. Gutmann e H. Czuba, Monatsh. Chem. 100 (2), 708 (1970).
33. R.C. Paul, P. Singh, K.S. Dhindsa e S.L. Chadha, Indian J. Chem. 8 (11), 1014 (1970).
34. M.J. Deveney e M. Webster, J. Chem. Soc. A 1643 (1970).
35. R.C. Paul, K.S. Dhindsa, S.C. Ahluwalia e S.P. Narula, J. Indian Chem. Soc. 47 (6), 551 (1970).
36. M. Webster e S. Keats, J. Chem. Soc. A 836 (1971).
37. G. Roland e G. Duryckaerts, Spectrochim. Acta A, 28, (5), 825 (1972).
38. B. Gilbert e G. Duryckaerts, Spectrochim. Acta A, 28 (5), 825 (1972).
39. J. Touzin e M. Jaros, Z. Chem. 11 (12), 469 (1971).
Chem. Abstr. 76, 67585g (1972).

40. R.C. Paul, K.S. Dhindsa, S.C. Ahluwalia e S.P. Narula, J. inorg. nucl. Chem. 34 (6), 1813 (1972).
41. R.C. Paul, K.S. Dhindsa, S.C. Ahluwalia e S.P. Narula, Proc. Chem. Symp. 1, 163 (1970). Chem. Abstr. 77, 96376r (1972).
42. M.I. Vakhnin e V.S. Grechishkin, Zh. Fiz. Khim. 48 (6), 1515 (1974). Chem. Abstr. 81, 104544u (1974).
43. J. Touzin, P. Bauer e M. Jaros, Czech. Chem. Commun. 40 (5), 1322 (1975).
44. D.K. Friesen e G.A. Ozin, J. Mol. Struct. 31 (1), 77 (1976).
45. D.P.N. Satchell e T.J. Weil, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (5), 592 (1977).
46. R.C. Paul, O.D. Sharma e J.C. Bhatia, Indian J. Chem. 16A (4), 353 (1978).
47. V.F. Kupriyanov e V.G. Tsvetkov, Zh. Neorg. Khim. 23 (9), 2547 (1978). Chem. Abstr. 89, 186831n (1978).
48. D.J. Williams e K.J. Wynne, Inorg. Chem. 17 (5), 1108 (1978).
49. G.B. Ansell, D.M. Forkey e D.W. Moore, Chem. Commun. 56 (1970).
50. D.J. Williams, K.J. Wynne e M.G. Newton, Cryst. Struct. Commun. 6, 167 (1977)

51. J.R. Masaguer, M.V. Castano, J.S. Casas e J. Sordo, An. Quim. (Espanha) 74 (6), 1014 (1978). Chem. Abstr. 91, 67724m (1979).
52. V.G. Tsvetkov, V.A. Krylov e I.A. Zelyaev, Zh. Obshch. Khim. 49 (3), 485 (1979). Chem. Abstr. 90, 211071v (1979).
53. S.O. Wandiga, L.S. Jenkis e G.R. Willey, J. inorg. nucl. Chem. 41 (7), 941 (1979).
54. S.K. Swri e R.C. Maheshwari, J. Chem. Thermodyn. 12 (12), 1191 (1980).
55. R. Parkash, S.C. Ahluwalia, S.C. Sud, R.N. Sahni e R.C. Paul, Monastsh. Chem. 112 (6-7), 707 (1981).
56. W.S. Fernando, J. inorg. nucl. Chem. 43 (6), 1141 (1981).
57. T. Okuda, S. Guma, H. Ishihara e H. Negita, J. Mol. Struct. 81 (3-4), 261 (1982).
58. G.E. Oddo e U. Giachery, Gazz. Chim. Ital. 53, 56 (1923). Chem. Abstr. 17, 2402³ (1923).
59. J.C. Bailar, Am. Chem. Soc., Inorg. Synth. 1, 103 (1939).
60. A.I. Vogel, "A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis", Oxford, Pergamon Press, 1973, p. 568.

61. Kolthoff Y. Sandell, "Tratado de Química Analítica Cuan-
titativa", Libreria e Editorial Nigar, S.R.L., Buenos
Aires, 3.^a Edição, 1956, p. 719.
62. Manual da Termobalança TGS-1, Perkin Elmer Co.,
Norwalk, Connecticut, U.S.A.
63. S. Sunner e I. Wadsö, Acta Chem. Scand. 13, 97 (1959).
64. I. Wadsö, Science Tools, The LKB Instrument Journal, 13,
33 (1966).
65. J.L.M. Costa, "Desenvolvimento de um titulador termomê-
trico e sua aplicação na determinação de azotetos inso-
lúveis", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP, (1977).
66. Manual do Sistema Calorimétrico LKB 8700-1, LKB-Produkter
AB, Bromma, Suécia.
67. S.R. Gunn, J. Chem. Thermodynamics 3, 19 (1971).
68. R.H. Kline e J. Turkevick, J. Chem. Phys. 12, 300
(1944).
69. L. Corssin, B.J. Fox e R.C. Lord, J. Chem. Phys. 21,
1170 (1953).
70. J.K. Wilmshurst e H.J. Bernstein, Canad. J. Chem. 35,
1183 (1957).
71. L. Bicelli, Nuovo Cim. 9, 184 (1958); Instituto Lombardo,
Rend. Class. Sci. (A) 92, 536 (1958); Ann. Chim. (Rome)
48, 749 (1958).

72. N.S. Gili, R.H. Nuttall, D.E. Scaife e D.W.A. Sharp, J. inorg. nucl. Chem. 18, 79 (1981).
73. L.J. Bellamy, J. Chem. Soc. 2818 (1955).
74. R.D. Kross, V.A. Fassel e M. Margoshes, J. Amer. Chem. Soc. 78, 1332 (1956).
75. R.S. Nyholm, J. Chem. Soc. 3245 (1971).
76. F. Bustall e R.S. Nyholm, J. Chem. Soc. 3570 (1952).
77. W.W. Brandt, F.P. Dwyer e E.C. Gyarfas, Chem. Rev. 56, 959 (1954).
78. J.H.S. Green, W. Kynaston e H.M. Paisley, Spectrochim. Acta 19, 549 (1963).
79. G.L. Squires, "Practical Physics", McGraw-Hill, London 1968 , p. 37.
80. R.A. Jorge, "Termoquímica dos Adutos entre Trifenilfosfinóxidos e Cloretos de Zinco, Cádmió e Mercúrio", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1976).
81. A.S. Gonçalves, "Síntese e Caracterização de Compostos de Adição de Zn(II), Cd(II) e Hg(II) com N-(2-piridil)-acetamida e Estudo Termodinâmico dos Respectivos Haletos", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1976).
82. M. Namora Filho, "Termoquímica da Interação dos Haletos de Zinco, Cádmió e Mercúrio com Diacetamida", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1977).

83. J.A. Simoni, "Termoquímica dos Adutos entre N,N-dimetilacetamida e Haletos de Zinco, Cádmió e Mercúrio-II", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1978).
84. J.C. Queiroz, "Termoquímica de Adutos entre Tribenzil e Tetrafenilfosfinóxidos com Cloretos de Zinco, Cádmió e Mercúrio II", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1979).
85. R.S. Porter e J.F. Johnson, "Analytical Calorimetry", Plenum Press, New York, 1, 45 (1968).
86. D.D. Wagman, W.H. Evans, I. Halow, V.B. Parker e R.H. Schumm, "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties", NBS Technical Note, 270-3, 1965, p. 97.
87. J.B. Pedley e J. Rylance, "Sussex-N.P.L. Computer Analysed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds", 1977, p. 60.
88. G. Beech, C.T. Mortimer e E.G. Tyler, J. Chem. Soc. A, 925 (1967).
89. J.A. Maguire, J.J. Banewicz e C.L. Ragan, J. Chem. Thermod. 9, 821 (1977).
90. S.J. Ashcroft e G. Beech, "Inorganic Thermodynamics - An Introduction to the Thermodynamic", New York, Van Nostrand Reinhold Co. (1973), p. 17.
91. B.F. Ormont, Russ. J. Phys. Chem. 51, 1101 (1977).
92. S.J. Ashcroft, J. Chem. Soc. A, 1020 (1970).